

SÉRIE A, N° 1342

N° D'ORDRE :

2211

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. PAUL

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DU PENTÈNE-4-OL-1 ET DU PENTANETRIOL-1.2.5.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le ²³ novembre 1932 devant la Commission d'examen

MM. M. FABRY..... *Président.*

M. LESPIEAU..... } *Examineurs.*

M. BOURGUEL..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1932



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, n° 1342

N° D'ORDRE :

2211

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. PAUL

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DU PENTÈNE-4-OL-1 ET DU PENTANETRIOL-1.2.5.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le novembre 1932 devant la Commission d'examen

MM. M. FABRY.....	<i>Président.</i>
M. LESPIEAU... ..	} <i>Examineurs.</i>
M. BOURGUEL.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Boyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyen honoraire... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { H. LE CHATELIER. A. LEDUC.
H. LEBESGUE. EMILE PICARD.
A. FERNBACH. RÉMY PERRIER.

Professeurs	{	E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supér.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT...	Minéralogie.
		P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
		ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		G. URBAIN.....	Chimie générale.
		L. MARCHIS.....	Aviation.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		CHARLES FABRY...	Physique.
		R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
CHARLES PÉREZ...	Zoologie.		
E. BLAISE.....	Chimie organique.		
P.-A. DANGEARD..	Botanique.		
LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée.		
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.		
G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.		
PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.		
V. AUGER.....	Chimie appliquée.		
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.		
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.		
EUGÈNE BLOCH.....	Physique théorique et phys. céleste.		
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.		
HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.		
CH. JACOB.....	Géologie.		
P. PASCAL.....	Chimie minérale.		
E. ESCLANGON..	Astronomie.		
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.		
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.		
L. BLARINGHEM..	Botanique.		
A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).		
A. DENJOY.....	Mathématiques générales.		
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).		
H. BEGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.		



E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.).	M. FRECHET.....	Calcul des probabilités et phys. math.
A. GUILLET.....	Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	FOCH.....	Méc. expér. des fluides.
A. MICHEL-LEVY	Pétrographie.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
A. DEREIMS.....	Géologie.	VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	De BROGLIE.....	Théories physiques.
L. DUNOYER...	Optique appliquée.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. JAVILLIER...	Chimie biologique.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
ROBERT-LEVY...	Zoologie.	PRENANT.....	Zoologie.
A. DEBIERNE...	Radioactivité.	P. JOB.....	Chimie générale.
E. DARMOIS.....	Physique.	CHRETIEN.....	Optique appliquée.
G. BRUHAT.....	Physique.	G. BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
F. PICARD.....	Zool. (Ev. êtres org.)	R. COMBES.....	Sc. Natur. (P. C. N.).
L. JOLEAUD....	Paléontologie.	GARNIER.....	Mécanique Rationnelle.

Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK

A Monsieur LESPIEAU
Professeur à la Sorbonne et à l'École Normale Supérieure.

Respectueux hommage.

A MA MÈRE

ÉTUDE DU PENTÈNE-4-OL-1 ET DU PENTANETRIOL-1.2.3

Par M. R. PAUL

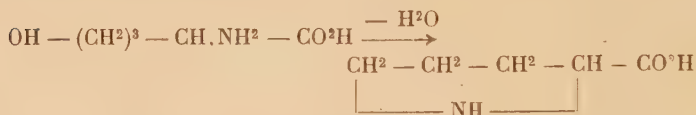
INTRODUCTION

Les chaînes hétérocycliques pentatomique et hexatomique se rencontrent dans un très grand nombre de composés ; cependant les facteurs qui déterminent leur formation sont si peu connus que, lorsqu'un corps est capable de fournir les deux genres de cycles, il est à peu près impossible de prévoir le sens du phénomène.

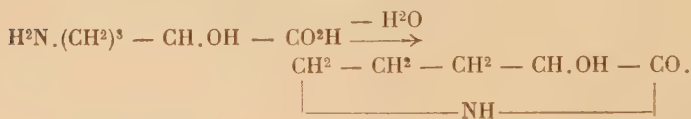
Dans le cas de molécules simples, la stéréochimie a permis de formuler des règles bien vérifiées par l'expérience : les cyclisations aisées des acides-alcools, des diols, des diamines 1-4 et 1-5 sont classiques. Mais dès que la molécule se complique la prévision des réactions devient très incertaine : je ne citerai que l'exemple des acides oxyaminovalérianiques 5-2 et 2-5, qui montre combien la théorie des positions favorisées est d'un emploi limité. Fisher et Zempler ⁽¹⁾ ont montré que la simple permutation des groupements OH et NH² suffisait à changer la nature du cycle

(¹) FISCHER et ZEMPLER, *Berichte* (1909), 42, p. 4878.

formé. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu à l'ébullition, le premier de ces acides conduit à la proline :

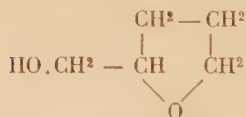


et le second à une oxypyridone :

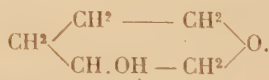


Peut-être faut-il chercher la cause de notre ignorance dans le petit nombre de composés connus capables de servir de base à une semblable étude ; je me suis proposé d'obtenir un corps susceptible de former deux chaînes différentes de stabilité voisine : tétrahydrofuranique et tétrahydropyranique, et de déterminer, en partie du moins, celle dont la formation est la plus aisée.

Afin d'éliminer toute influence étrangère, j'ai choisi un corps de structure aussi simple que possible : le pentane-triol-1.2.5 $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH} . \text{OH} - (\text{CH}_2)^3\text{OH}$. Outre les réactions entre les oxyhydriles 1 et 2, on pouvait, en effet, avoir les deux genres de fermeture :



Furanique I

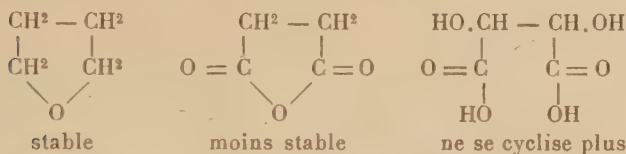


Pyranique II

Le fait que l'oxyde de tétraméthylène se forme plus facilement que l'oxyde de pentaméthylène fait-il prévoir le cycle I plutôt que le cycle II ? Evidemment non ; dans les diols 1-4, l'espace séparant les carbones terminaux est du même ordre de grandeur que l'atome d'oxygène, alors que dans les

diols 1-5 cet espace doit être beaucoup plus faible. Mais on sait que toute substitution provoque une déformation de la chaîne carbonée, déformation qu'il est difficile de chiffrer et qui rend illusoires les données précédentes.

Le tétrahydrofurane se forme, en effet, plus facilement que l'anhydride succinique : l'acide tartrique ne donne plus d'anhydride :



Si les substitutions sont nombreuses, l'espace terminal augmente et les chances d'obtenir les chaînes pyraniques également : on admet aujourd'hui la présence du noyau hydropyranique dans la plupart des hexoses ⁽¹⁾. La stabilité de ce noyau devient alors supérieure à celle du noyau hydrofuranique, puisque ce dernier cycle qui existe dans le fructose engagé dans le saccharose et l'inuline, se transforme en cycle pyranique, lors de l'isolement du fructose de ces deux composés ⁽²⁾.

Remarquons d'ailleurs que la différence de stabilité entre les deux cycles doit être assez faible puisque, en solution sulfurique, les diols 1-6, 1-10 et 1-12 fournissent des alkyl-tétrahydropyranes, et non des alkyl-tétrahydrofuranes, au lieu des oxydes 1-6, 1-10, 1-12 qu'on pouvait attendre ⁽³⁾.

Le pentanetriol-1.2.5 possédant précisément un OH entre les carbones terminaux, on pouvait donc se demander jusqu'à quel point cette substitution déformerait la chaîne.

Indépendamment de ce sujet, cette glycérine présentait un double intérêt. Homologue immédiat du butanetriol-1.2.4 de

⁽¹⁾ HAWORTH et HIRST, *J. Chem. Soc. London* (1926), **129**, pp. 1858-1868; HAWORTH, RULL et WESTGARTH, *Id.* (1924), **125**, pp. 2468-2474.

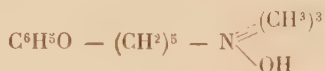
⁽²⁾ G. BERTRAND, *Bull. Soc. Ch.* [4] (1931), **49**, p. 636.

⁽³⁾ FRANKE et KROUPA, *Monatsh.* (1931), **56**, p. 331.

M. Pariselle ⁽¹⁾, sa constitution se rapprochait plus de la glycérine ordinaire qu'aucun de ses isomères. En raison de la nature des fonctions alcooliques de la glycérine, deux OH primaires et un OH secondaire, à défaut du pentanetriol 1.3.5 inconnu, le pentanetriol 1.2.5 se présentait comme le troisième homologue vrai de la glycérine. La comparaison de ses dérivés et de ceux de la glycérine semblait présenter quelque intérêt.

Au surplus, on peut espérer l'obtention facile de tous ses dérivés à partir du furfurool. Ce corps, résidu industriel dont les débouchés sont médiocres en raison de sa grande altérabilité, se laisse en effet hydrogéner en présence de noir de palladium ⁽²⁾ ou mieux d'oxyde de platine ⁽³⁾. Le tétrahydrofurylcarbinol ainsi obtenu pourra vraisemblablement servir de matière première commode à l'obtention de tous les dérivés que j'ai préparés.

Plusieurs voies pouvaient conduire à ces composés. Le seul qui figurât dans la littérature chimique, le tribromure, $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - (\text{CH}^2)^3\text{Br}$, avait été obtenu par von Braun en décomposant par la chaleur l'hydrate d'ammonium quaternaire ⁽⁴⁾ :



et en traitant successivement par le brome, puis par l'acide bromhydrique le phénoxyptène formé. Malheureusement le dibromopentane 1-5, point de départ de cette synthèse est beaucoup trop difficilement accessible pour que ce procédé soit vraiment pratique.

Les deux méthodes suivantes se sont montrées satisfai-

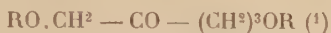
⁽¹⁾ PARISELLE, *Ann. de Chim.* [8] (1911), 24, p. 315.

⁽²⁾ WIENHAUS, *Ber. der Chem. Ges.* (1920), 53, p. 1656.

⁽³⁾ KAUFFMANN et ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.* (1923), 45, p. 3029.

⁽⁴⁾ V. BRAUN et KOHLER, *Ber. der Chem. Ges.* (1918), 51, p. 79.

santes, encore qu'assez laborieuses : l'hydrogénation des dialcoxypentanones :



et les additions d'halogènes ou d'acide hypochloreux au pentène-4-ol-1 :



Le présent travail se divisera donc en quatre parties :

- 1^o Préparation et étude des dialcoxypentanones ;
- 2^o Préparation et étude des dérivés penténiques ;
- 3^o Le pentanetriol 1.2.5 et ses dérivés ;
- 4^o Etude particulière de quelques cyclisations.

Ces recherches ont été exécutées à l'aide d'une subvention du Comité des Industries Chimiques de France auquel j'adresse l'expression de ma très vive reconnaissance.

Je dois remercier également M. l'abbé Blanchard, professeur à l'Université Catholique d'Angers pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner. Les conseils de M. Lespieau, professeur à la Sorbonne et à l'École Normale Supérieure, m'ont épargné bien des tâtonnements, et son accueil si bienveillant a été pour moi le plus précieux des encouragements : qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

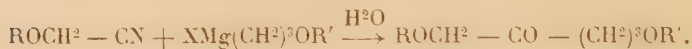
(1) R. PAUL, *C. R. Ac. Sc.* (1931), **142**, p. 964.

PREMIÈRE PARTIE

LES DIALCOXYPENTANONES

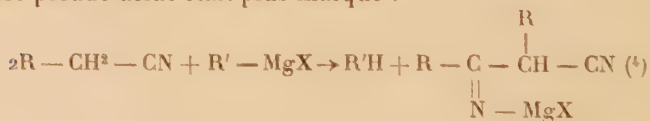


Les travaux de Sommelet ⁽¹⁾ et Gauthier ⁽²⁾ ont montré que les magnésiens réagissaient normalement sur les alcoxy-nitriles $\text{ROCH}^2 - \text{CN}$; en utilisant dans cette réaction les magnésiens des éthers-oxydes halogénés 1-3, j'ai eu sans trop de difficultés les cétones cherchées :



Une remarque de M. Bruylants ⁽³⁾ m'a fait examiner avec beaucoup de soin les produits accessoires, dont l'étude négligée dans les travaux précédents pouvait donner d'utiles indications.

Les beaux travaux de l'école de Louvain ont établi, en effet, que sous l'action des magnésiens les nitriles subissaient une polymérisation d'autant plus nette que leur caractère pseudo-acide était plus marqué :



Le rendement en cétone varie naturellement en sens inverse du rendement en polymère du nitrile, ainsi que le montre le tableau ci-dessous :

(1) SOMMELET, *Ann. de Chim.* [8], (1906), 9, p. 484.

(2) GAUTHIER, *Ann. de Chim.* [8], (1909), 16, p. 289.

(3) BRUYLANTS, *Bull. Ac. R. Belg.* (1924), 33, p. 392.

(4) BRUYLANTS, *Ann. Soc. Sc. Bruxelles* (1926), 46, pp. 1-24.

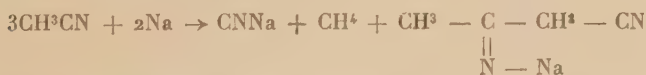
Nitrile	Rendement en cétone	Rendement en dimère
CH^3CN	0	37
$\text{C}^2\text{H}^5\text{CN}$	35	20
$\text{C}^3\text{H}^7\text{CN}$	40	10
$\text{C}^3\text{H}^7\text{CN}_{\text{iso}}$	50	0
$\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{CH} - \text{CN}$	60	0
$\text{C}^6\text{H}^5\text{CN}$	70	0
$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CN}$	30/0	500/0

Si l'on remarque, en outre, que les nitriles α -chlorés et α -aminés ⁽¹⁾ ne fournissent pas ou presque pas de cétones, on pouvait à juste raison se demander comment l'introduction du groupement $\text{RO}-$ de même polarité que $\text{Cl}-$ ou NH^2- pouvait modifier la réaction au point d'élever jusqu'à 70 0/0 le rendement en cétone.

À côté des cétones précédentes, je n'ai pu isoler que de faibles quantités d'alcool ROH , provenant du $\text{RO}-$ nitrilique, et un produit azoté sur lequel je reviendrai plus loin. En aucun cas je n'ai rencontré le dimère du nitrile employé $\text{RO}-\text{CH}^2-\text{C}(\text{NH})-\text{CH}(\text{OR})-\text{CN}$ ou ses produits

d'hydrolyse $\text{ROCH}^2-\text{CO}-\text{CHOR}-\text{CN}$ et ce qui n'arrive jamais dans le cas de l'acétonitrile, j'ai presque toujours retrouvé de fortes quantités de nitrile inaltéré.

J'ai d'ailleurs vérifié que l'éthoxyacétonitrile ne réagissait nullement sur le sodium dans les conditions où V. Meyer ⁽²⁾ avait obtenu le β iminonitrile avec l'acétonitrile.

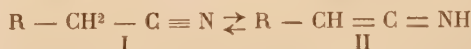


⁽¹⁾ DE BOOSERÉ, *Bull. Soc. Belge* (1923), 32, p. 44 ; MATHUS, *Bull. Soc. Belge* (1925), 34, p. 285 ; BRUYLANTS, *Bull. Ac. R. Belge* (1924), 33, pp. 126-140.

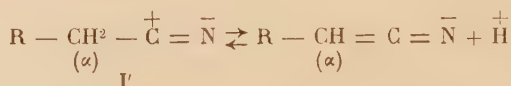
⁽²⁾ MEYER, *J. Prakt. Chem.* [2], (1888), 38, p. 343.

Ceci est en parfait accord avec les observations de M. Bruylants et l'on peut, je crois, interpréter ces faits en s'inspirant des vues de MM. Prévost et Kirmann ⁽¹⁾.

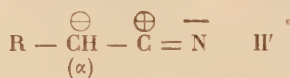
Admettons avec M. Bruylants la tautomérie des nitriles.



Dans la réaction sur les magnésiens, l'activation des deux formes doit conduire aux ions :



mais l'ionisation, facile, du groupe $= \text{NH}$, doit, par induction, polariser la double liaison $-\text{CH} = \text{C}$, en donnant au carbone α une tendance négative ($\ominus$) on aurait ainsi l'ion :



correspondant à la forme II. On conçoit aisément que I' conduise aux cétones et II' aux produits anormaux.

Comment R peut-il agir sur l'ionisation ?

a) Si R donne au carbone α une tendance négative, il y a résonnance avec l'induction due à $= \text{NH} \rightarrow = \text{N}^- + \text{H}^+$, l'ion II' prédominera : c'est le cas de $\text{R} = \text{H}$, $\text{CN} \dots$, etc. ; le doublet de valence est alors attiré par le carbone qui prend un caractère négatif : CH^3CN , $\text{CN} - \text{CH}^2 - \text{CN}$ donnent des réactions anormales.

b) Lorsque $\text{R} = \text{CH}^3$, C^2H_5 , $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{CH} -$, R attirant à lui

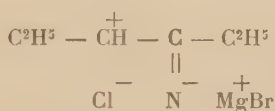
le doublet de liaison communique au carbone α une tendance

⁽¹⁾ PRÉVOST et KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.* [4], (1931), 49, p. 194 et 1309.

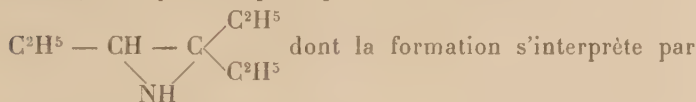
positive : on conçoit que la formation de II' devienne difficile ; on aura presque uniquement I et, par suite la réaction de Blaise.

RO⁻ se polarisant négativement, par attraction du doublet agit de même et entrave la formation de II'.

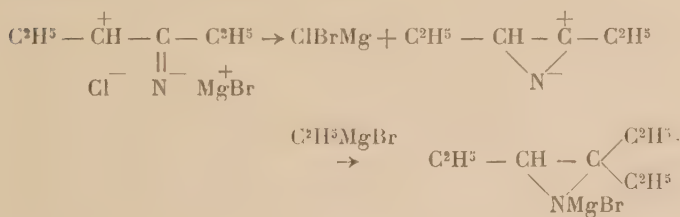
Comment se fait-il alors que Cl⁻, plus négatif que RO⁻, donne un résultat diamétralement opposé ? La contradiction n'est qu'apparente : il suffit d'examiner la réaction de C²H⁵MgBr sur l'α chloro-butyronitrile⁽¹⁾ pour voir que l'ion I' se forme bien seul ; mais précisément à cause de sa polarité marquée, Cl⁻ doit s'ioniser aisément dans le produit normal :



et produire des réactions secondaires. De Booseré⁽²⁾ a constaté que le produit principal de la réaction était l'imine



les réactions suivantes :



Dans les cas de RO⁻, moins ionisable que Cl⁻, de telles réactions doivent être peu importantes, mais suffisent à expliquer la production d'alcool ROH que j'ai toujours observée.

(¹) DE BOOSERÉ, *Bull. Soc. Chim. Belge* (1923), 32, p. 49.

(²) DE BOOSERÉ, *Bull. Soc. Chim. Belge* (1923), 32, p. 49.

CHAPITRE PREMIER

MATIÈRES PREMIÈRES. ACTION DU Mg SUR LES ÉTHERS



Les 3 nitriles que j'ai employés $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CN}$, $\text{C}^2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CN}$ et $\text{C}^5\text{H}_{11}\text{OCH}_2\text{CN}$, s'obtiennent sans difficulté par la méthode de Gauthier ⁽¹⁾; à condition d'employer du cyanure cuivreux bien sec et des éthers chlorométhyliques aussi exempts de ClH que possible, les rendements sont bons.

Quant aux éthers halogénés du type $X(\text{CH}_2)_3\text{OR}$, les travaux de M. Hamonet ⁽²⁾ ont montré qu'ils fournissaient régulièrement des dérivés magnésiens normaux pourvu que R fut aliphatique et l'halogène X le brome ou l'iode. Ces deux restrictions limitaient alors leur emploi et en faisaient des agents de synthèse fort onéreux, car les plus abordables de ces dérivés sont précisément ceux dont l'alcoyle est aromatique, et l'halogène le chlore.

La méthode la plus employée encore à l'heure actuelle, proposée par Haworth et Perkin ⁽³⁾, consiste à faire réagir un alcoolate ou un phénate alcalin sur le chlorobromure de triméthylène ⁽⁴⁾. La chlorophényline $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OC}^6\text{H}_5$ s'obtient avec un rendement de 70 à 80 o/o, alors que dans la série

⁽¹⁾ GAUTHIER, *Ann. de Chim.* [8], (1909), **16**, p. 299.

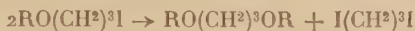
⁽²⁾ HAMONET, *C. R. Acad. Sc.* (1904), **138**, p. 976.

⁽³⁾ HAWORTH et PERKIN, *J. Chem. Soc. London* (1894), **65**, p. 597.

⁽⁴⁾ WOLKOFF et MENSCHUTKINE, *Ber.* (1898), p. 3067, prétendent avoir obtenu $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{OC}^6\text{H}_5$ avec un rendement théorique par un chauffage de 7 jours d'une solution alcoolique de $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ avec ZnO . Ces résultats n'ont pas été confirmés par Karvonen.

aliphatique le rendement atteint péniblement 4/10,0 pour $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ et 15 0/0 pour $(^1) \text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OC}^2\text{H}_5$.

Le passage des chlorhydrines aux iodhydrines, par ébullition avec une solution alcoolique d'iodure de sodium, ou mieux d'iodure de calcium est loin de se faire avec un rendement théorique. J'ai souvent constaté la production de diiodopropane provenant vraisemblablement du dédoublement.



réaction analogue à celle que Dewaël a observé dans l'ébullition d'une solution alcoolique de chlorobromure de triméthylène $(^2)$.



Pour ces diverses raisons j'ai cherché à remplacer dans les réactions de Grignard les iodoéthers aliphatiques soit par les chloroéthers, soit par l'iodophényline.

Action du magnésium sur l'iodophényline. — Braun, Deutsch et Smatloch $(^3)$, puis Dionneau $(^4)$ ne purent faire réagir le magnésium sur ce composé. Cette passivité est vraisemblablement due au groupement $-\text{OC}^6\text{H}_5$ dont Bischoff a établi le rôle anticatalytique pour ces réactions $(^5)$.

En solution étherée, l'addition d'un fragment de Cl^3Al provoque une légère attaque, qui s'arrête au bout de peu de temps.

Si l'on remplace l'éther ordinaire par l'oxyde de butyle anhydre, le même catalyseur provoque une attaque très régulière.

Sur 4 g. 8 de Mg recouvert d'oxyde de butyle et additionné d'une trace de Cl^3Al on verse peu à peu une solution de 53 g. d' $\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{OC}^6\text{H}_5$ dans son volume d'éther butylique. La

$(^1)$ KARVONEN, *Cent. Blatt.* (1912), 2, p. 1271.

$(^2)$ DEWAEL, *Bull. Soc. Chim. Belge* (1930), 39, p. 90.

$(^3)$ BRAUN, DEUTSCH et SMATLOCH, *Ber.* (1912), 42, p. 1249.

$(^4)$ DIONNEAU, *Ann. de Chimie* [9], (1915), 3, p. 216.

$(^5)$ BISCHOFF, *Ber.* (1905), 38, p. 2078.

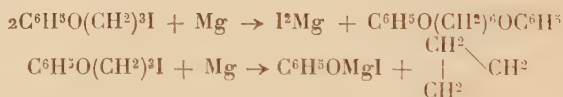
réaction s'amorce rapidement, et s'accompagne d'un dégagement gazeux important; on refroidit de façon à ne pas dépasser 50°. Le métal disparu, on décompose par l'eau glacée et extrait à l'éther. Quelques rectifications ont permis d'isoler :

10 g. de 180° à 190°; liquide cristallisant par refroidissement, liquéfiable par une trace d'eau et colorant en bleu violacé le Cl^3Fe : phénol.

2 g. de résidu se prenant en masse; une cristallisation fournit de larges lames nacrées fondant à 81°5-82° : diphénoxyhexane.

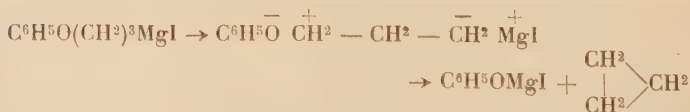
Quant au gaz recueilli, il est sans action sensible sur le permanganate ou l'eau de brome; chauffé dans une cloche courbe en présence de quartz platiné, son volume ne varie pas, mais il devient immédiatement absorbable par l'eau de brome à l'obscurité, et décolore le permanganate; ce sont là les caractères du triméthylène (1).

Je n'ai pas rencontré l'éther $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^2)^2\text{CH}^3$ produit normal de l'action de l'eau sur le magnésien. L'ensemble des deux réactions suivantes résume l'action du Mg sur l'iodophényline :



la seconde étant prédominante.

La production de triméthylène avait été déjà signalée par M. Hamonet dans le cas de $\text{IMg}(\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$; elle doit être plus importante pour $\text{IMg}(\text{CH}^2)^3\text{OC}^6\text{H}^5$: la double liaison du noyau benzénique stimulant l'ionisation du phénoxy (2), le schéma suivant rend bien compte des phénomènes précédents.



(1) BERTHELOT, *Ann. de Chimie* [7], (1900), 20, p. 38.

(2) DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, [4], (1931), 49, p. 475.

Action du magnésium sur $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$. — Dans son mémoire sur le butanediol ⁽¹⁾, M. Hamonet déclare n'avoir pu obtenir de magnésien avec la chloroamyline; j'ai constaté que la réaction des éthers chlorés sur le magnésium, très difficile à déclancher par les catalyseurs habituels (I , Cl^2Hg , $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$...), s'amorçait rapidement sous l'influence d'une trace de Cl^3Al , et se continuait normalement par addition de chloroéther. Le dégagement gazeux est insignifiant; la combinaison magnésienne, peu soluble dans l'éther, tendant à enrober le métal il faut une agitation énergique. Les synthèses du chapitre suivant montrent qu'il s'agit d'un véritable magnésien ⁽²⁾.

Préparation de la chlorométhylène $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$. — Ayant besoin d'obtenir rapidement des quantités notables de ce composé, j'ai dû renoncer à l'emploi de $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ trop onéreux. L'industrie fournissant à des conditions très abordables le glycol triméthylénique $\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_3\text{OH}$ qu'elle retire de la rectification des glycérines fermentées, c'est ce produit qui m'a servi de point de départ.

a) Le glycol est d'abord transformé en monochlorhydrine ⁽³⁾; le rendement est bon.

b) Le passage de $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ à $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ est beaucoup plus délicat; de nombreux essais m'ont conduit à la technique suivante.

Dans un ballon de deux litres muni d'un bon réfrigérant et d'un agitateur mécanique, on introduit un mélange de 105 g. $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (1,1 M) et 174 g. de sulfate de méthyle (1,5 M), puis en l'espace de deux heures une solution de 85 g. de potasse dans le moins d'eau possible. Dès que le tiers de la potasse a été ajouté, le mélange primitivement trouble

⁽¹⁾ HAMONET, *Ann. de Chimie* [9] (1918), 10, p. 9.

⁽²⁾ Quelques temps après la publication de ces résultats, PALOMA et JANSSEN (*Ber.*, 1931, 64, p. 1607) annonçaient qu'ils avaient employé les éthers chlorés dans diverses réactions de Grignard, ce qui confirmait mes observations antérieures.

⁽³⁾ *Org. Synt.*, 8, p. 112.

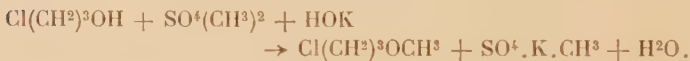
doit s'être complètement éclairci, et la température voisine de 70°-80°; dans le cas contraire il faut attendre que ces résultats soient obtenus pour continuer l'addition de potasse, faute de quoi on s'exposerait à un brusque départ de la réaction, et à des projections de $\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$ fort dangereuses.

L'alcali entièrement introduit, on continue l'agitation pendant une heure et on ajoute suffisamment d'eau pour obtenir deux couches bien séparées. On décante, extrait la couche aqueuse à l'éther et sèche grossièrement.

L'éther chassé on recueille sous pression normale ce qui passe jusqu'à 140°. Le distillat, eau, méthanol et $\text{Cl}(\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$, est lavé à grande eau; la couche insoluble, séchée sur Cl^2Ca , fournit 50 g. de chlorométhylène passant entre 109° et 112°.

Le résidu de la première distillation, rectifié dans le vide, donne 40 g. de $\text{Cl}(\text{CH}^2)^3\text{OH}$ inaltérée. Le rendement est d'environ 65 o/o.

La solution aqueuse ne renfermant pas de chlore ionisable, on peut dire que la chlorhydrine a réagi uniquement suivant le schéma :



J'ajouterai que la méthode employée par M. Blanchard, pour obtenir les éthers $\text{XCH}^2 - \text{CHOR} - \text{CH}^2\text{X}$, action du paratoluènesulfonate de méthyle sur les dihalohydrines $\text{XCH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{X}$, m'a donné de mauvais résultats : la chlorométhylène s'obtient avec un rendement de 30 o/o à peine; il se forme surtout du chlorure d'allyle venant de la déshydratation de $\text{Cl}(\text{CH}^2)^3\text{OH}$ par l'acide sulfonique.

Préparation de la bromométhylène $\text{Br}(\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$. — Ce corps était pratiquement inaccessible par l'ancienne méthode. L'emploi du triméthylène-glycol en rend la préparation aisée.

a) Le glycol, sodé par l'amidure de sodium pulvérisé, est méthylé par le sulfate de méthyle ; la bouillie est épuisée au méthanol, et l'on isole par distillation la monométhylène bouillant à 153°.

b) Une molécule de cet éther, traitée au bain-marie par un tiers de molécule de Br³P fournit la bromométhylène (éb. : 132°-133°) avec un rendement de 50 o/o.

Le tableau ci-dessous montre l'avantage d'employer le triméthylène-glycol plutôt que le chlorobromure de triméthylène (pratiquement le prix élevé de ce corps oblige à le préparer soi-même et à partir ainsi du propénol).

alcool allylique	triméthylène-glycol (1)	
↓ 50-60 o/o	60 o/o ↓	60 o/o ↓
chlorure d'allyle	monochlorhydrine	monométhylène
↓ 50 o/o	65 o/o ↓	↓ 50 o/o
chlorobromure	chlorométhylène	bromométhylène
↓ 44 o/o		
chloroéthers		

(1) Je tiens à remercier ici la Société Rhône-Poulenc : ce n'est que grâce à l'amabilité de ses administrateurs, que j'ai pu me procurer le glycol triméthylénique nécessaire à ces recherches.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES DIALCOXYPENTANONES

Ainsi que je l'ai dit plus haut, elles résultent de l'action des nitriles $\text{ROCH}^2 - \text{CN}$ sur les composés $\text{ClMg}(\text{CH}^2)^3\text{OR}'$.

Diméthoxypentanone $\text{CH}^3\text{OCH}^2 - \text{CO} - (\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$ ou $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^3$. — A 29 g. de magnésium recouvert d'éther, on ajoute peu à peu 132 g. de $\text{Cl}(\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$; la réaction s'amorce avec un fragment de Cl^3Al ; l'appareil est muni d'un bon agitateur mécanique, pour désagréger autant que possible le magnésien qui se dépose à la surface du métal. Lorsque l'attaque se ralentit, on chauffe 4 ou 5 heures au bain-marie, après avoir fermé l'orifice du réfrigérant par un tube à sodium. On laisse reposer une nuit, puis on verse, goutte à goutte et en refroidissant 85 g. de $\text{CH}^3\text{OCH}^2\text{CN}$ (séché sur P^2O^5). La réaction est vive et après un chauffage de 2 ou 3 heures au bain d'eau, le contenu du ballon s'est pris en une masse dure rendant l'agitation pénible.

On décompose par addition d'eau acidulée jusqu'à franche acidité et extrait à l'éther. Après dessiccation, quelques rectifications fournissent :

3 g. de 60° à 70° sous pression normale : c'est de l'alcool méthylique caractérisé par sa transformation en oxalate de méthyle fondant à 51°-52°.

62 g. de chlorométhylène inaltérée passant de 109° à 112°.

22 g. de diméthoxypentanone bouillant à 89° sous 14 mm.

6 g. d'une huile à odeur de moisi, passant entre 110° et 150° sous 14 mm.

Tenu compte de la chlorométhylène récupérée, le rendement en cétone pure est 23 o/o.

L'emploi de $\text{Mg}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$, n'a pas donné de meilleurs résultats.

Propriétés. — Liquide incolore, d'odeur faiblement méthylque. Soluble dans l'eau ce qui rend son extraction difficile. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal et donne nettement la réaction de Legal.

$$D \frac{15}{15} = 1,001 \quad n \frac{15}{D} = 1,4264 \quad \text{R. M.} = 37,31 \text{ trouvé}$$

$$\text{R. M.} = 37,82 \text{ calculé.}$$

Analyse. — Subst. 0,1757; CO_2 , 0,3710; H_2O , 0,1545. Trouvé o/o : H, 9,77; C, 57,58. Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^3$: H, 9,58; C, 57,53.

Semicarbazone $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \searrow (\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3 \end{array}$
ou $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{O}^3\text{N}^3$. — On l'obtient par la méthode habituelle : action du chlorhydrate de semicarbazide sur la cétone en présence d'un fort excès de $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{K}$. Elle cristallise en prismes soyeux fondant à $88^\circ 5$.

Dosage d'azote (1). — Subst. 0,1063; Br employé, 0,1652; N o/o : 20,32 trouvé; N o/o : 20,68 calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{17}\text{O}^3\text{N}^3$.

Oxime $\text{CH}_3\text{OCH}_2 - \text{C}(=\text{NOH}) - (\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ ou $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{O}^3\text{N}$. — A une solution concentrée de 6 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 4 g. de diméthoxypentanone, on ajoute 4 g. de potasse dissous dans leur poids d'eau. La masse homogénéisée par addition d'une quantité suffisante de méthanol, est chauffée deux heures au bain-marie. On chasse

(1) Pour ce dosage j'ai utilisé en la modifiant légèrement la méthode KURTENACKER et KUBINA (*Zeit. Ann. Chem.* (1924), 64, p. 388) : la semicarbazone est traitée par ClH concentré; la semicarbazide libre ainsi régénérée est dosée par une solution titrée de bromate de potassium en présence de BrK : 4 atomes de brome correspondent à 3 atomes d'azote. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la coloration jaune persistante de la liqueur.

ensuite l'alcool méthylique et extrait l'oxime à l'éther. L'éther chassé, l'huile obtenue est rectifiée dans le vide.

On recueille, après deux distillations, un liquide huileux, incolore et inodore, bouillant à 139° - 141° sous 15 mm. (141° - 143° corrigé). Je n'ai pu le faire cristalliser.

$$D \frac{18}{15} = 1,0428 \quad n \frac{18}{D} = 1,4574 \quad \text{R. M. calculée} = 42,013$$

$$\text{R. M. trouvée} = 42,08.$$

Dosage d'azote (Dumas). — Subst. 0,1421; V : 10,8 cm³; t. : 120; H — f = 754 mm.; N o/o : 9,03 trouvé; N o/o : 8,69 calculé pour C⁷H¹⁵O³N.

Ethoxyméthoxypentanone C²H⁵OCH²—CO—(CH²)³OCH³ ou C⁸H¹⁶O³. — Elle s'obtient comme la précédente en utilisant le nitrile C²H⁵O—CH²—CN. Le rendement est sensiblement le même que pour la diméthoxypentanone; quelques distillations fournissent, à côté de la Cl(CH²)³OCH³ et du nitrile inaltérés, la cétone pure, sous forme d'un liquide incolore, d'odeur fruitée, et bouillant à 95° - 96° sous 13 mm. Elle est moins soluble dans l'eau que la diméthoxypentanone.

$$D \frac{12}{15} = 0,9691 \quad n \frac{12}{D} = 1,4283 \quad \text{R. M.} = 42,50 \text{ trouvée}$$

$$\text{R. M.} = 42,44 \text{ calculée.}$$

Analyse. — Subst. 0,1746; H²O, 0,1650; CO², 0,3846. Trouvé o/o : H, 10,49; C, 60,07. Calculé pour C⁸H¹⁶O³ : H, 10,00; C, 60,00.

Semicarbazone C⁹H¹⁹O³N³. — Beaucoup plus difficile à obtenir que dans le cas précédent; je n'ai d'ailleurs pu l'obtenir pure. 3 g. de chlorhydrate de semicarbazide et 3 g. de cétone sont chauffés au bain-marie avec 2 g. d'acétate de potassium en solution concentrée; l'huile, extraite à l'éther, laisse déposer au bout d'une quinzaine de jours de gros prismes, que trois cristallisations dans l'éther de pétrole ne parviennent pas à séparer complètement de l'huile-mère.

Les cristaux obtenus fondant à 59° - 60° ne sont pas absolument propres.

Analyse. — Subst. 0,1053; V: 16,6 cm³; t.: 11° ; H—f = 745 mm. Trouvé o/o : N, 18,58. Calculé pour C⁸H¹⁰O³N³ : N, 19,35.

Oxime C⁸H¹⁷O³N. — Facilement obtenue par la technique précédente; huile incolore, incristallisable et bouillant à 140° - 141° sous 9 mm.

$$D \frac{12}{15} = 1,013 \quad n \frac{12}{D} = 1,4564 \quad \text{R. M. trouvée} = 46,99$$

$$\text{R. M. calculée} = 46,54.$$

Analyse (Kjeldahl). — Subst. 0,2141; HONaO = 0,1041 : 11,35 cm³. Trouvé o/o : N, 7,73. Calculé pour C⁸H¹⁷O³N : N, 8,00.

Isoamyloxyméthoxy-pentanone C⁵H¹¹OCH² — CO — (CH²)³OCH³ ou C¹¹H²²O³. — Le rendement est d'environ 30 o/o : cette cétone étant peu soluble dans l'eau son extraction est plus facile que dans le cas précédent. On isole du produit de la réaction de l'alcool amylique (éb. : 128° - 132°), de la cétone et des produits azotés se condensant par rectification.

La cétone bout à 131° - 132° sous 17 mm.; elle réagit sur la phénylhydrazine et sur la semicarbazide, mais sans fournir de produits cristallisables.

$$D \frac{18,5}{15} = 0,930 \quad n \frac{18,5}{D} = 1,4314 \quad \text{R. M. trouvée} = 56,27$$

$$\text{R. M.} = 56,29 \text{ calculée.}$$

Analyse. — Subst. 0,1555; H²O, 0,1492; CO², 0,3740. Trouvé : H, 10,67; C, 65,59. Calculé pour C¹¹H²²O³ : C, 65,34; H, 10,89.

L'action du nitrile C⁵H¹¹OCH²CN sur ClMg(CH²)³OC²H⁵ conduit à l'*isoamyloxyéthoxy-pentanone* bouillant à 134° sous 14 mm. (corrigé).

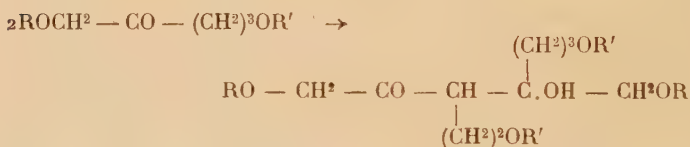
$$D \frac{15}{15} = 0,920 \quad n \frac{15}{D} = 1,4330 \quad \text{R. M.} = 60,91 \text{ calculée}$$

$$\text{R. M.} = 61,10 \text{ trouvée.}$$

Analyse. — Subst. 0,2131 ; H²O, 0,2111 ; CO², 0,5150. Trouvé : H, 11,00 ; C, 65,91. Calculé pour C¹²H²⁴O³ : H, 11,11 ; C, 66,66.

Le rendement est légèrement supérieur à celui de la réaction précédente.

Stabilité de ces cétones. — Ces liquides absolument incolores fraîchement distillés, jaunissent au bout de très peu de temps. Après quelques mois, l'altération est suffisante, pour qu'à la distillation le liquide ne bouille plus à point fixe. Daudel ⁽¹⁾ a observé une aldolisation lente de l'éthoxyacétone sous l'influence de traces d'ammoniaque : c'est très probablement à une réaction de ce genre qu'est dû le jaunissement des cétones précédentes, difficiles à débarrasser complètement des traces de produits azotés.



Etude des produits accessoires.

On a vu plus haut l'intérêt de cette étude : je me suis efforcé de rechercher surtout les produits accessoires rencontrés par Bruylants et ses collaborateurs au cours de leurs recherches sur les nitriles à faible poids moléculaire. Bien que certains points n'aient pu être précisés, je crois utile de donner les résultats obtenus.

1° Trois nitriles différents ont été condensés avec la chlorométhylène : CH³OCH²CN, C²H⁵OCH²CN et C⁵H¹¹OCH²CN : dans les trois cas j'ai pu isoler une faible quantité de l'alcool correspondant.

L'alcool est-il un produit de la décomposition de la cétone ou se forme-t-il pendant la réaction ?

(1) DAUDEL, *Bull. Soc. Chim.* [4] (1922), 31, p. 267.

L'expérience suivante répond à la première question : 10 g. de $C^3H^{11}OCH^2 - CO - (CH^2)^3OC^2H^5$ sont traités par deux fois leur volume de ClH concentré ; la solution est étendue jusqu'à ce qu'apparaissent quelques gouttes huileuses. Après deux jours de contact, on sature de CO^2NaH , décante et extrait à l'éther : la rectification redonne la cétone initiale, *sans trace d'alcool amylique*.

La seconde hypothèse est encore rendue plus vraisemblable par ce qui suit.

2^o Il se produit en outre des composés azotés, difficiles à identifier ; j'examinerai le cas de l'éthoxyméthoxypentanone, dont la rectification a été la moins pénible des trois.

On a obtenu au premier tour 10 cm³ d'une huile jaune paille (environ 20 o/o du poids de la cétone) bouillant de 110° à 140° sous 10 mm.

Des rectifications répétées ont fourni une faible quantité d'un liquide à odeur cyanhydrique passant à 119°-123° sous 9 mm. et possédant les caractères suivants :

a) *Cryoscopie*. — Subst. 0 g. 5092 ; C^6H^6 , 21 g. 196 ; Δt , 0,650 ; M trouvé : 184.

b) *Dosage d'azote* (Dumas). — Subst. 0,2523 ; V, 17 cm³ 4 ; t. 15° ; H — f, 754 mm. ; N o/o : 8,11, trouvé.

c) Insoluble dans l'eau ; soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chaleur.

d) La solution chlorhydrique se trouble à l'ébullition en fournissant une huile insoluble dans l'eau.

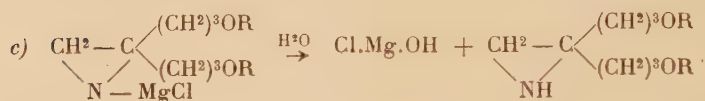
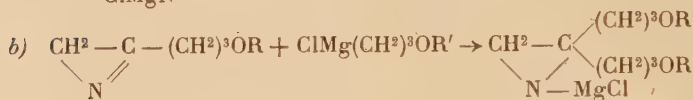
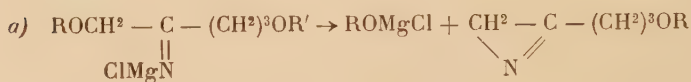
La décomposition du chlorhydrate par l'eau pouvait faire croire à la cétimine $C^2H^5OCH^2 - C - (CH^2)^3 - OCH^3$;

$$\begin{array}{c} || \\ NH \end{array}$$

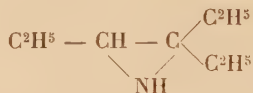
plusieurs raisons s'y opposent : le point d'ébullition trop élevé, cétones et cétimines bouillant sensiblement à la même température ; l'insolubilité du produit d'hydrolyse, qui ne fournit d'ailleurs pas la réaction de Legal : la cétimine

devant donner l'éthoxyméthoxypentanone, soluble dans l'eau et colorant en rouge sang le réactif de Legal.

Le rapprochement théorique de ROCH^2CN et ROCH^2Cl suggère les hypothèses suivantes :



Cet ensemble de réactions, semblables à celles qui ont fourni à de Booseré l'imine :



à partir du nitrile chlorobutyrique (¹), explique la production d'alcool ROH, et fait du corps étudié, l'imine



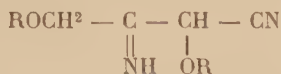
Dans ce cas on aurait, en effet :

$$\begin{array}{ll} \text{M calculé} = 187 & \text{M trouvée} = 184 \\ \text{N o/o calculé} = 7,48 & \text{N o/o trouvée} = 8,11 \end{array}$$

Cependant, l'accord n'étant pas très satisfaisant, il serait nécessaire d'observer le mécanisme précédent dans d'autres cas. Je n'ai d'ailleurs pu obtenir, ni picrate, ni chloroplatinate de cette base.

(¹) DE BOOSERÉ, *Bull. Soc. Chim. Belge* (1923), **32**, p. 49.

3° J'ai recherché avec soin les polymères nitriliques du type



correspondant au $\text{CH}^3 - \underset{\underset{\text{NH}}{\parallel}}{\text{C}} - \text{CH}^2 - \text{CN}$ fourni par $\text{CH}^3 - \text{CN}$

dans des conditions analogues.

En aucun cas je ne les ai rencontrés ; leur identification eut été aisée en raison de leur point d'ébullition élevé : sauf dans le cas de l'amyloxyacétonitrile, la distillation des cétones s'est toujours faite sans résidu appréciable.

Au surplus j'ai vérifié qu'une solution de 26 g. de $\text{C}^2\text{H}_5\text{OCH}^2 - \text{CN}$ dans 150 g. d'éther anhydre, additionnée de 4 g. de sodium laminé, ne donnait lieu à aucune réaction, même après deux jours de contact, et 4 h. d'ébullition à l'ascendant. On sait que dans ces conditions, CH^3CN fournit son dimère avec un bon rendement.

CHAPITRE III

INFLUENCE DU RADICAL RO- SUR LA FONCTION CÉTONIQUE

Les cétones précédentes étant destinées à être transformées en alcool par hydrogénation catalytique, il était indiqué de rechercher quelle pouvait être l'influence du radical R sur l'aptitude réactionnelle du groupement —CO—.

Ainsi que l'a précisé récemment M. Vavon ⁽¹⁾, la substitution en α dans une cétone d'un radical quelconque, provoque en général deux effets, l'un d'ordre stérique, l'autre d'ordre chimique ; tantôt l'un, tantôt l'autre de ces deux effets prédomine, et l'expérience fournit en quelque sorte, leur résultante.

Avec les radicaux à faible polarité (CH_3 , C^2H_5 , C^5H_{11} ...) l'influence due à l'encombrement stérique est indiscutable au double point de vue logique et expérimental. Haller a constaté que l'alcoylation progressive des cétones grasses ⁽²⁾ gênait la formation d'oxime, au point de l'empêcher lorsqu'il s'agit d'hexaalcoylcétones. Petrenko-Kritschenko et Kantscheff ont étudié quantitativement le phénomène sur les produits d'alcoylation de l'acétone ordinaire ; le tableau suivant résume quelques résultats ⁽³⁾ :

⁽¹⁾ VAVON, *Rev. gén. des Sciences* (1924), 35, p. 511.

⁽²⁾ HALLER, *C. R. Ac. Sc.*, 156, p. 1201 ; *Bull. Soc. Chim.*, [3] (1907), 31, p. 1086.

⁽³⁾ PETRENKO-KRITSCHENKO et KANTSCHIEFF, *Ber. Chem. Gesel* (1906), 39, p. 1454.

Cétone	Oxime formée o/o
$\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3$	82
$\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$	79,2
$\text{CH}^3 - \text{CO} - (\text{CH}^2)^2 - \text{CH}^3$	74,6
$\text{CH}^3 - \text{CO} - (\text{CH}^2)^3 - \text{CH}^3$	67,6
$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO} - (\text{CH}^2)^2 - \text{CH}^3$.	36,8
$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^2 - \text{CO} - (\text{CH}^2)^2 - \text{CH}^3$.	31,4
$\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \\ \text{CH}^2 \end{array}$	9,1

Un rapprochement superficiel des résultats obtenus par les substitutions de $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^n -$, $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{CH} - \dots$ et $\text{RO} -$

dans les nitriles faisait songer à une influence stérique notable de ces derniers groupements. Cependant, leur polarité, bien plus marquée, devait provoquer un effet chimique, contrariant l'effet stérique. L'expérience, en effet, a montré que ce dernier effet était négligeable devant l'effet chimique.

J'ai mesuré la vitesse d'oximation des deux cétones :

$\text{CH}^3\text{OCH}^2 - \text{CO} - (\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$ et $\text{C}^3\text{H}_{\text{iso}}^{11}\text{OCH}^2 - \text{CO} - (\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$ de la façon suivante :

Dans deux fioles de 50 cm³ on a pesé respectivement 0 g. 8761 et 1 g. 2119 des deux cétones pures, soit 0,006 molécule ; on complète au trait de jauge avec de l'alcool à 80°. Dans une série de ballons placés dans un thermostat, on introduit 9 cm³ 45 des solutions précédentes, puis rapidement et en agitant 10 cm³ d'une solution alcoolique de $\text{NH}^2\text{OH} \cdot \text{Cl}$ 0,1129 N.

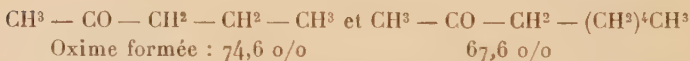
On note le début et la fin de l'introduction : la moyenne des deux époques est prise pour époque initiale. Au bout d'un certain temps, le ClH libéré est dosé en présence de méthyl-orange — les sels d'hydroxylamine étant neutres vis-à-vis de cet indicateur — ; on note également le début et la fin du titrage et prend pour époque finale la moyenne de ces deux temps.

Voici les résultats obtenus à 17° :

$\text{CH}^3\text{OCH}^2 - \text{CO} - (\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$		$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OCH}^2 - \text{CO} - (\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$	
Temps	Oxime formée o/o	Temps	Oxime formée o/o
6'33"	62	6'25"	63
11'58"	67	12'32"	68
19'44"	75	19'20"	72
69'47"	76	70'1"	75

Malgré la différence des radicaux $\text{CH}^3 - \text{O} -$ et $\text{C}^5\text{H}_{\text{iso}}^{11} - \text{O} -$, la limite d'oximation est sensiblement la même.

Or, l'effet stérique pouvait s'évaluer en se basant sur des considérations stéréochimiques : l'atome d'oxygène ayant sensiblement le même volume qu'un CH^2 , $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^n - \text{O} -$ devait agir, au point de vue encombrement, comme $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^{n+1}$; en se reportant aux résultats de Petrenko-Kritschenko, la différence devrait être supérieure à celle qui a été observée entre :

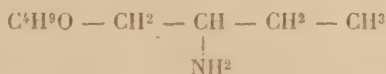


Tenu compte des erreurs de mesures, la différence observée expérimentalement est négligeable ; il me semble que l'on peut en conclure ou que l'effet stérique est négligeable devant l'effet chimique, ou que les variations de ces deux effets sont égales et de signe contraire.

En conformité avec ces résultats, l'hydrogénation catalytique s'est révélée aussi rapide dans un cas que dans l'autre.

Mobilité des groupements alcoyles α . — Le voisinage d'un groupement à liaison multiple facilite en général la mobilité des groupements voisins : on connaît la mobilité du Cl dans les cétones α -halogénées. Blaise et Picard ont constaté une

mobilité analogue de l'alcoyle dans l'isobutyloxyamino butane :



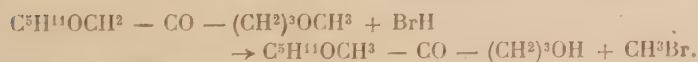
l'évaporation du chlorhydrate de cette amine au bain-marie conduit au chlorhydrate d'aminobutanol, par élimination d'une molécule d'isobutanol ⁽¹⁾.

Dans le cas des dialcoxypentanones $\text{ROCH}^2 - \text{CO} - (\text{CH}^2)^3\text{OR}'$, j'ai constaté que si à poids moléculaire égal R s'éliminait peut-être plus facilement que R', la plupart des réactifs étaient sans action anormale sur ces groupements.

Action des hydracides. — A froid, ces cétones sont solubles dans ClH concentré, mais sans que deux jours de contact puissent mettre en évidence une réaction quelconque.

J'avais espéré, en employant des radicaux R et R' très différents, $\text{R} > \text{R}'$, limiter l'action de BrH à un seul groupement : on sait en effet que les groupements alcoyles sont d'autant plus facilement éliminés que leur poids moléculaire est faible ⁽²⁾.

27 g. de $\text{C}^3\text{H}^{11}\text{OCH}^2 - \text{CO} - (\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$ maintenus à 0° sont traités par un lent courant de BrH jusqu'à augmentation de poids de 11 g. ; ce qui correspondrait à la réaction :



On chauffe ensuite au bain-marie : il se dégage effectivement du bromure de méthyle, caractérisé par l'hydrate qu'il fournit avec l'eau glacée ; mais à la distillation du produit soigneusement lavé, on recueille une forte quantité d'alcool amylique.

L'alcoyle α étant entré en réaction, celle-ci devenait beaucoup trop complexe pour permettre une bonne séparation

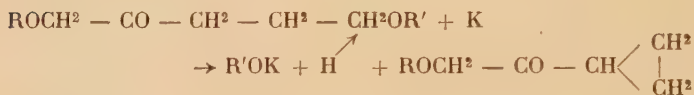
⁽¹⁾ BLAISE et PICARD, *Ann. de Chimie*, [8], (1912), 26, p. 273.

⁽²⁾ DIONNEAU, *Ann. de Chimie*, [9], (1915), 3, p. 224.

des produits obtenus. Je n'ai pu obtenir en effet aucune fraction nette. MM. Blaise et Picard n'avaient d'ailleurs pas eu plus de succès en traitant par BrH l'éthoxyhexanone 1-2 (1).

Action des métaux alcalins et de l'amidure de sodium.

— Le sodium et surtout le potassium réagissent énergiquement sur ces cétones : il y a formation d'un dérivé métallique et nullement élimination d'une molécule d'alcool, comme on aurait pu le croire,



d'après la formation des cétones triméthyléniques à partir des cétones γ -halogénées.

En traitant par l'eau, puis l'acide acétique la masse blanche obtenue, on retrouve presque intégralement la cétone d'où on était parti. *Il en résulte que la méthode d'alcoylation d'Haller doit être applicable aux cétones éthers-oxydes.*

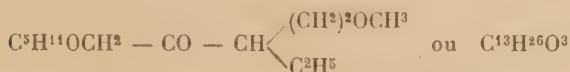
Alcoylation de l'amyloxy méthoxy pentanone. — L'amidure de sodium agit sur ce corps comme agent de sodation et non comme agent de cyclisation.

A 5 g. de NH^2Na finement pulvérisé et recouvert de toluène sec, on ajoute peu à peu 20 g. de $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OCH}^2 - \text{CO} - (\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$ (1/10^e de mol.) La réaction est très vive et exige un refroidissement énergique. Le dégagement d'ammoniac terminé, on chauffe quelque temps au bain-marie ; l'amidure disparaît presque entièrement. On introduit alors goutte à goutte 16 g. d'iodure d'éthyle. Le dépôt d'INa est instantané ; on abandonne au bain-marie bouillant pendant deux heures. On décompose par l'eau, acidifie par l'acide acétique, extrait à l'éther et sèche sur le sulfate de sodium.

Sous 13 mm., la presque totalité du liquide passe entre

(1) BLAISE et PICARD, *Ann. de Chimie*, [8], (1912), 25 p. 263.

135° et 150°. Une ou deux rectifications fournissent l'amyloxyéthylméthoxypentanone 1. 3. 5. 2.



bouillant à 135°-139° sous 12 mm. Liquide incolore et doué d'une faible odeur amylique ; je n'ai pu obtenir de semicarbazone cristallisée.

$$D \frac{19}{15} = 0,919 \quad n \frac{19}{D} = 1,4384 \quad \text{R. M. trouvée : } 65,71$$

R. M. calculée : 65,53.

Analyse. — Subst. 0,2009 ; CO², 0,5024 ; H²O, 0,2084. Trouvé 0,10 : C, 68,18 ; H 11,5. Calculé pour C¹³H²⁶O³ : C, 67,82 ; H, 11,30.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS DU PENTANETRIOL 1.2.5

A PARTIR DU PENTÉNOL $\text{CH}^2 = \text{CH} - (\text{CH}^2)^3\text{OH}$.

L'emploi des dialcoxypentanomes, commode pour l'obtention des diéthers-oxydes du pentanetriol, $\text{ROCH}^2 - \text{CHOH} - (\text{CH}^2)^3\text{OR}'$, est beaucoup trop pénible quand il s'agit de préparer de notables quantités de dibromhydrines. J'ai préféré utiliser le penténol 4-1, relativement facile à obtenir.

J'étudierai particulièrement le penténol et ses dérivés dans les deux premiers chapitres : les dérivés pentényliques présentent en effet un certain intérêt. Le penténol est le troisième homologue de l'alcool allylique ; or, dans ce dernier composé, la mobilité de l'oxhydryle et, dans les dérivés allyliques, la mobilité des groupements liés au radical $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2$ — sont vraisemblablement dues à la proximité de la double liaison ; on pouvait se demander jusqu'à quel point l'éloignement de cette double liaison dans le radical pentényle $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2$ influencerait sur ces propriétés.

D'ailleurs, au point de vue pratique, Von Braun et Kohler avait déjà fait ressortir combien l'étude des dérivés pentényliques serait importante au point de vue pharmacologique. Ces composés n'ayant pas été obtenus, aucune étude systématique n'a pu être faite permettant de rapporter les propriétés physiologiques remarquables du reste allylique, à son caractère non saturé plutôt qu'à la position particulière de sa double liaison (¹).

(¹) VON BRAUN et KOHLER, *Berichte* (1918), 51, 79.

CHAPITRE PREMIER

LE PENTÈNE-4 OL-1

Bouveault et Blanc, qui préparèrent cet alcool, ne donnent pas de détails sur sa préparation et n'en firent pas l'étude ; sur les deux méthodes qu'ils ont proposées, une seule s'est révélée vraiment pratique.

La réduction de l'allylacétate d'éthyle ⁽¹⁾ ne donne le penténol qu'avec un rendement de 10 o/o. 25 o/o de l'éther sont en effet transformés en acide allylacétique. L'extraction du penténol est d'ailleurs rendue très pénible par la présence de fortes quantités d'acétate d'éthyle.

Au contraire, la réduction de l'allylacétate d'éthyle ⁽²⁾ fournit l'alcool cherché avec un bon rendement et facile à isoler. C'est cette méthode que j'ai toujours employée.

L'alcool allylique commercial renfermant presque toujours de fortes proportions d'alcool propylique, j'ai dû préparer moi-même ce produit. La méthode de Coffey et Ward m'a donné d'excellents résultats ⁽³⁾ : l'alcool est transformé en bromure par la méthode Norrish ⁽⁴⁾.

Allylmalonate d'éthyle. — Conrad et Bishoff l'obtinrent en condensant le malonate d'éthyle monosodé avec l'iodure d'allyle ⁽⁵⁾.

Il est préférable d'utiliser le bromure, moins coûteux ; mais sa grande volatilité demande quelques précautions.

Dans un ballon de 5 litres muni d'un bon réfrigérant et

⁽¹⁾ BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. Chim.* (1904) [3], 31, 1215.

⁽²⁾ BOUVEAULT et BLANC, *D. R. P.*, 164.294.

⁽³⁾ COFFEY et WARD, *J. Chem. Soc.* (1921), 119, 1301.

⁽⁴⁾ ORG. SYNT, 1, 3.

⁽⁵⁾ CONRAD et BISCHOFF, *Ann. der. Chem.* (1880), 204, 168.

d'une ampoule à brome, on prépare un alcoolate en dissolvant 144 g. de Na dans 1 600 g. d'alcool ; on introduit ensuite en refroidissant 1 kg. de malonate d'éthyle sec. Quand la température s'est abaissée vers 60°, on commence à verser par petites portions 760 g. de bromure d'allyle. La réaction est très vive ; il est nécessaire que le bromure réagisse aussitôt introduit : autrement, on risquerait un départ brutal de la réaction avec projections de liquide.

On laisse ensuite quelques heures au bain-marie, chasse l'alcool aussi complètement que possible et traite par l'eau. La couche insoluble peut être rectifiée : presque tout passe alors à 108°-110° sous 16 mm. ; on a constaté qu'il était tout aussi avantageux d'employer le produit brut venant du traitement par l'eau.

Acide allylacétique. — Dans une chaudière de cuivre renfermant une solution très concentrée de potasse chaude (9 mol.), on introduit très lentement 600 g. d'éther allylmalonique. Chaque addition provoque une vive ébullition, aussi l'introduction doit-elle être faite avec prudence. On maintient ensuite 5 ou 6 heures à l'ascendant et chasse la majeure partie de l'alcool par ébullition.

La solution d'allylmalonate de potassium est ensuite saturée par un fort courant de ClH et l'acide allylmalonique libéré est extrait à l'éther.

La soude ne peut ici remplacer la potasse : l'allylmalonate de sodium est, en effet, bien moins soluble que le sel de K ; la saturation par ClH est rendu plus difficile ainsi que l'extraction à l'éther qui s'accompagne alors d'émulsion.

L'extrait éthéré est rectifié, au bain-marie d'abord, puis à feu nu : l'acide allylmalonique se décompose régulièrement et l'on recueille entre 160° et 200° l'acide allylacétique.

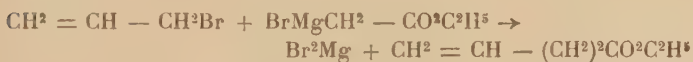
Allylacétate d'éthyle. — L'acide précédent est éthérifié avec un très bon rendement par la méthode de Wahl et Cotelte (1).

(1) WAHL et COTELLE, *Bull. Soc. Chim.* [4], (1924), 35, p. 304.

100 g. d'acide allylacétique dissous dans 100 g. de benzène sont mélangés à une solution préalablement refroidie de 30 g. d'acide sulfurique dans 60 g. d'alcool à 95°. Le tout est agité mécaniquement pendant 24 heures. La couche benzénique est décantée, séchée et rectifiée.

L'allylacétate d'éthyle constitue un liquide d'odeur non désagréable, bouillant à 144°-146°. Il est assez difficile de le séparer complètement du diallylacétate d'éthyle (dont la production est inévitable malgré l'emploi d'un excès de malonate dans la préparation de l'allylmalonate) : de semblables difficultés ont été signalées récemment par Mmes Ramart et Amagat dans la préparation du cyanure d'allylbenzyle (1) et par M. Cornubert dans le cas de l'allylcyclohexanone.

Des essais de condensation de $\text{BrMgCH}_2\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ avec le bromure d'allyle en vue d'obtenir plus rapidement l'allylacétate exempt de diallylacétate :



ne m'ont pas donné de résultats satisfaisants.

Réduction de l'allylacétate d'éthyle.

Elle s'effectue dans un ballon Pyrex de 3 litres muni d'un bon agitateur mécanique et d'un serpentin en cuivre de 2 m. : sur 220 g. de Na on verse en 3 ou 4 minutes une solution de 200 g. d'éther allylacétique dans 620 g. d'éthanol absolu. La réaction calmée on met l'agitateur en marche et abandonne à 145° au bain de paraffine.

Au bout de 6 heures le sodium est détruit par addition d'eau et d'alcool venant d'opérations précédentes et on soumet le contenu du ballon à un entraînement à la vapeur. Il passe d'abord de l'alcool, puis un mélange de penténol et d'eau, puis de l'eau.

(1) Mmes RAMART et AMAGAT, *Ann. de Chimie* [10], (1927), 8, p. 272.

L'alcool rectifié avec une colonne Dupont de 2 m. abandonne un résidu huileux que des additions de CO^3K^2 séparent en deux couches; le mélange eau-penténol est également saturé de CO^3K^2 . Les couches supérieures sont soigneusement séchées puis rectifiées; la fraction $135^0\text{--}142^0$ est abandonnée une nuit sur la baryte anhydre; par rectification elle fournit l'alcool pur. Le rendement dépasse souvent 55 o/o.

Propriétés du penténol. — C'est un liquide incolore, d'odeur désagréable mais nullement irritante, très peu soluble dans l'eau. Il bout à $138^05\text{--}139^05$ (corr.) sous la pression de 766 mm.; son point d'ébullition s'abaisse notablement s'il est humide: il est probable qu'il forme, en effet, un euzestique bouillant vers 95^0 sous pression ordinaire,

$$D \frac{15}{15} = 0,848 \quad n \frac{15}{D} = 1,4305 \quad \text{R. M. calculée} = 26,34$$

$$\text{R. M. trouvée} = 26,21.$$

Le rendement compté à partir du malonate d'éthyle est de 25 à 30 o/o de la théorie.

Rectification des queues de la préparation précédente.

Les queues venant de la préparation de 600 g. de penténol ont permis d'isoler environ 10 g. d'un liquide d'odeur très désagréable de vieux cuir, éthylénique, et bouillant à 182^0 sous pression normale et $80^0\text{--}82^0$ sous 18 mm. Des essais d'oximation infructueux montrent qu'il ne s'agit pas d'un corps cétonique.

La difficulté que l'on éprouve à séparer l'allylacétate du diallylacétate d'éthyle et les essais suivants identifient ce corps avec le diallyléthanol:



Cet alcool que je n'ai pas rencontré dans la littérature chimique viendrait de la réduction par le sodium de l'éther diallylacétique :

$$D \frac{17}{15} = 0,869, \quad n \frac{17}{D} = 1,4556 \quad \text{R. M. trouvée} = 39,40$$

$$\text{R. M. calculée} = 39,72.$$

Analyse. — Subst. 0,1656 ; H²O, 0,1721 ; CO², 0,4653. Trouvé o/o ; H, 11,54 ; C, 76,63. Calculé pour C⁸H¹⁴O : H, 11,11 ; C, 76,19.

Pyruvate de diallyléthyle CH³ — CO — CO² — CH² — CH = (C³H⁵)² ou C¹¹H¹⁶O³. — 3 g. 5 du produit précédent sont chauffés 4 heures à 100° avec 8 g. d'acide pyruvique ; après deux rectifications on isole le pyruvate ; liquide à peine ambré, à odeur de caramel, bouillant à 115°-117° sous 13 mm.

$$D \frac{19}{15} = 0,982 \quad n \frac{19}{D} = 1,4514 \quad \text{R. M. trouvée} = 53,79$$

$$\text{R. M. calculée} = 53,72.$$

Analyse. — Subst. 0,1927 ; H²O, 0,1478 ; CO², 0,4752. Trouvé o/o : H, 8,52 ; C, 67,25. Calculé pour C¹¹H¹⁶O³ : H, 8,16 ; C, 67,34.

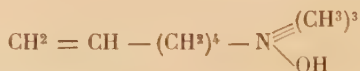
Semicarbazone de l'éther pyruvique, C¹²H¹⁹O³N³. — A 5 g. de pyruvate on ajoute une solution de 3 g. de chlorhydrate de semicarbazide et 6 g. d'acétate de K. Le liquide se prend presque aussitôt en une masse nacréée. On filtre et lave avec un peu d'eau ; après quelques cristallisations dans l'alcool méthylique absolu on obtient des lamelles nacréées fondant à 99°-100°.

Analyse. — Subst. 0,1035 ; V, 14 cm³ 4 ; t, 12° ; H-f, 755 mm. Trouvé o/o : N, 16,56. Calculé pour C¹²H¹⁹O³N³ : N, 16,60.

CHAPITRE II

DÉRIVÉS PENTÉNYLIQUES

On ne connaissait jusqu'ici que le phénoxyptène de von Braun et Kohler ⁽¹⁾; la méthode employée par ces chimistes est longue et laisse subsister un léger doute sur la constitution des produits obtenus. Si la constitution de l'éther phénylique est indiscutable, il est possible que le remplacement du C^6H^5O — par d'autres groupements donne lieu à des transpositions moléculaires fréquentes dans ce genre de réactions. Je rappellerai que la décomposition de l'hydrate :



a fourni à Merling ⁽²⁾, outre le diallyle attendu, le dipropényle dont le mécanisme de formation a été récemment interprété par M. Ch. Prévost au moyen de la synionie ⁽³⁾.

Parmi les dérivés que j'ai obtenus, les uns ont été préparés uniquement en vue de faciliter l'étude comparée des alcools éthyléniques $CH^2 = CH - (CH^2)^n - CH^2OH$, les autres pour l'obtention des dérivés 1.2.5 du pentane.

Phényluréthane du penténol $C^{12}H^{15}O^2N$. — A 4 g. de penténol pur on ajoute 5 g. d'isocyanate de phényle : le mélange s'échauffe fortement ; on l'introduit dans un tube qu'on scelle et chauffe 2 heures au bain-marie. La masse est

(1) VON BRAUN et KOHLER, *Berichte* (1918), 51, p. 95.

(2) MERLING, *Ann. der Chem.* (1891), 264, p. 345.

(3) PRÉVOST, *Ann. de Chimie* [10] (1928), 40, p. 122.

reprise par la benzine, abandonne de rares cristaux de diphénylurée; le résidu de l'évaporation de l'extrait benzénique, ne cristallisant pas même après un repos de plusieurs jours, est rectifié dans le vide.

La phényluréthane obtenue, bout à 184°-185° sous 16 mm. sans décomposition; c'est un liquide incolore, d'odeur spéciale et que je n'ai pu faire cristalliser.

$$D \frac{15}{15} = 1,068 \quad n \frac{15}{D} = 1,5340 \quad \text{R. M. calculée} = 59,72$$

$$\text{R. M. trouvée} = 59,69.$$

Analyse (Kjeldahl). — Subst. 0,1715; N trouvé : 0,0121. Trouvé o/o : N, 7,06. Calculée pour $C^{12}H^{15}O^3N$: N, 6,83.

Allophanate du penténol $CH^2 = CH - (CH^2)^3O.CO - NH - CO - NH^2$ ou $C^7H^{12}O^3N^2$. — Dans 5 g. de penténol, on dirige un courant d'acide cyanique préparé selon Béhal ⁽¹⁾; l'échauffement est notable; au bout de 2 ou 3 heures, le liquide s'est pris en masse. On broie les cristaux à l'éther et refait cristalliser dans l'alcool : on obtient ainsi des lamelles soyeuses fondant à 147°-148°.

Analyse (Kjeldahl). — Subst. 0,1999; N, 0,03328. Trouvé o/o : N, 16,64. Calculé pour $C^7H^{12}O^3N^2$: N, 16,28.

Chlorure de pentényle $CH^2 = CH - (CH^2)^3Cl$ ou C^5H^9Cl . — L'action de ClH sur un alcool ne donne pas de très bons rendements et encore moins l'emploi du trichlorure de phosphore : je me suis adressé à la méthode de Darzens ⁽²⁾ utilisée avec succès dans un grand nombre de cas, notamment par Gauthier ⁽³⁾, puis par Carré et Maucière ⁽⁴⁾. Les rendements sont excellents.

La pyridine employée par ces derniers chimistes eut été gênante étant donné son bas point d'ébullition; j'ai préféré

⁽¹⁾ BÉHAL, *Bull. Soc. Chim.* (1919), 25, p. 473.

⁽²⁾ DARZENS, *C. R. Ac. Sc.* (1911, 152, p. 1314,

⁽³⁾ GAUTHIER, *Bull. Soc. Chim.* (1931), 49, p. 664.

⁽⁴⁾ CARRÉ et MAUCLÈRE, *C. R. Ac. Sc.* (1931), 192, p. 1568.

me servir de la diméthylaniline bouillant environ 100° plus haut que le chlorure attendu.

A un mélange refroidi de 17 g. de penténol et de 25 g. de diméthylaniline, on ajoute en refroidissant 26 g. de chlorure de thionyle; l'échauffement est considérable. On chauffe ensuite vers 100°-110° jusqu'à cessation de dégagement gazeux :



puis jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien.

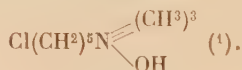
Le distillat, lavé avec une solution de soude, est séché puis rectifié; la fraction 102°-106° est abandonnée un jour sur P²O⁵. Une seconde distillation fournit le chloropentène pur bouillant à 105° sous 747 mm. Liquide mobile, incolore et doué d'une odeur de pétrole prononcée.

$$D \frac{19}{15} = 0,916 \quad n \frac{19}{D} = 1,4305 \quad \text{R. M. trouvée} = 29,50$$

$$\text{R. M. calculée} = 29,45.$$

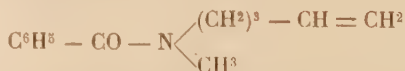
Analyse. — Subst. 0,2260; Ag employé, 0,2320. Trouvé o/o : Cl, 33,74. Calculé pour C⁵H⁹Cl : Cl, 33,97.

Von Braun et Kohler avaient essayé d'obtenir ce corps en décomposant par la chaleur l'hydrate :



Ils n'obtinrent que de faibles quantités d'une huile « bouillant vers 100° » et que l'analyse révéla moins riche en chlore que le composé attendu.

Bromure de pentényle CH² = CH — (CH²)³Br ou C⁵H⁹Br. — Les deux chimistes allemands ne furent pas plus heureux en cherchant à préparer ce bromure par action de Br³P sur la benzoylméthylpenténylamine :



(1) VON BRAUN et KOHLER, *Berichte* (1918), 51, p. 93.

Ils en isolèrent un produit bouillant « vers 110° » et trop pauvre en brome; il s'agissait vraisemblablement d'un bromure impur ou, étant donné son bas point d'ébullition, d'un bromure isomère $\text{CH}^3 - \text{CHBr} - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$. Le rendement très faible leur fit abandonner ces recherches.

L'emploi de BrH ne paraissant pas indiqué, j'ai utilisé la technique de Kirmann (¹), récemment employée par Bouis pour les bromures alcoyllaliques.

Dans un ballon renfermant 22 g. de Br^3P additionné de 4 à 5 g. de pyridine, on fait tomber doucement un mélange de 17 g. de penténol et de 2,6 de pyridine sèche. On agite constamment en refroidissant.

On distille ensuite dans un vide faible (40 mm.) au bain-marie bouillant; le distillat est lavé au carbonate de potasse, séché et rectifié. Après deux distillations on recueille 16 g. environ de bromopentène pur bouillant à 126°-127° sous 765 mm. Le rendement est de 55 o/o.

C'est un liquide mobile, d'odeur rappelant celle du chlorure de pentényle, mais plus agréable, et nullement irritante; il est très stable alors que son isomère le bromure d'éthylallyle, doué d'une odeur piquante, s'altère assez vite en libérant de l'acide bromhydrique.

$$\text{D } \frac{17}{15} = 1,272 \quad n \frac{17}{\text{D}} = 1,46539 \quad \text{R. M.} = 32,40 \text{ trouvée}$$

$$\text{R. M.} = 32,59 \text{ calculée.}$$

Analyses. — I. Subst. 0,2385; Ag employé, 0,1745; Br 0/0, 54,17; II. Subst. 0,2020; Ag employé, 0,1476. Trouvé 0/0 : Br, 54,01. Calculé pour $\text{C}^5\text{H}^9\text{Br}$: Br, 53,69.

Le résidu de la distillation, lavé à l'eau, puis extrait à l'éther, fournit 4 g. d'un corps bromé, bouillant vers 203° avec décomposition; ses constantes sont assez voisines de celles d'un dibromopentane.

(¹) KIRMAN, *Bull. Soc. Chim.* [4] (1926), 39, p. 698.

Acétate de pentényle $\text{CH}^3 - \text{CO}^2 - (\text{CH}^2)^3 - \text{CH} = \text{CH}^2$ ou $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^2$. — Il s'obtient sans difficultés en chauffant à l'ébullition pendant 4 heures un mélange de 21 g. de penténol avec 30 g. d'anhydride acétique en présence d'une trace de Cl^2Zn . Après refroidissement, on lave le tout avec une solution de bicarbonate de sodium, décante et sèche la couche supérieure sur le SO^4Na^2 anhydre.

On recueille finalement 19 g. d'un liquide à odeur de beurre rance, bouillant à 150^0 - 151^0 . Rendement de l'opération : 60 o/o.

$$D \frac{19}{15} = 0,907 \quad n \frac{19}{D} = 1,4176 \quad \text{R. M. trouvée} = 35,54$$

$$\text{R. M. calculée} = 35,71,$$

Analyse. — Subst. 0,1628 ; H^2O , 0,1363 ; CO^2 , 0,3872. Trouvé o/o : H, 9,30 ; C, 64,86. Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^2$: H, 9,37 ; C, 65,62.

Méthoxypentène $\text{CH}^3\text{O} - (\text{CH}^2)^3 - \text{CH} = \text{CH}^2$ ou $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}$. — L'action de la potasse sur un mélange équimoléculaire de penténol et de sulfate diméthylique fournit l'éther-oxyde souillé d'une forte quantité d'alcool méthylique, difficile à éliminer complètement.

Au contraire on obtient un produit pur en employant le penténol sodé ; ce dernier est préparé non pas avec le sodium, qui s'enrobe et ne dissout qu'incomplètement, mais au moyen de l'amidure de sodium plus facilement attaquable.

80 g. de penténol sec sont ajoutés lentement à 45 g. d'amidure pulvérisé et recouvert d'oxyde de butyle anhydre ; les dernières traces d'ammoniac sont chassées par un courant d'hydrogène et on introduit peu à peu, et en agitant, 116 g. de $\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$ dilués dans l'éther butylique. La réaction est vive.

Après traitement par l'eau, lavage et dessiccation de la couche insoluble, on rectifie ; la fraction 90^0 - 100^0 , abandon-

née quelques jours sur le sodium, fournit par distillation 96 cm³ de méthoxypentène pur. Le rendement atteint 80 o/o.

Ce corps, doué d'une odeur aromatique pénétrante, bout à 96°-98° sous 764 mm.; il est fort peu soluble dans l'eau.

$$D \frac{17}{15} = 0,787 \quad n \frac{17}{D} = 1,40319 \quad \text{R. M. trouvée} = 31,02$$

$$\text{R. M. calculée} = 31,08.$$

Analyse. — Subst. 0,1693; H₂O, 0,1825; CO₂, 0,4488. Trouvé o/o: H, 11,97; C, 72,29. Calculé pour C⁶H¹²O: H, 12,00; C, 72,00.

Bromopenténol CH² = CBr — (CH²)³OH ou C⁵H⁹OBr. — Cet alcool se produit en quantité notable dans l'action de la potasse sur le dibromopentanol CH²Br — CHBr — (CH²)³OH, réaction qui sera étudiée plus loin.

C'est un liquide incolore, possédant une odeur fine; il bout sans décomposition apparente à 97° sous 15 mm.

$$D \frac{17}{15} = 1,434 \quad n \frac{17}{D} = 1,50026 \quad \text{R. M. trouvée} = 33,86$$

$$\text{R. M. calculée} = 34,11.$$

Analyse. — I. Subst. 0,2705; Ag employé, 0,1366; Br o/o, 48,72; II. Subst. 0,3066; Ag employé, 0,2014. Trouvé o/o: Br, 48,63. Calculé pour C⁵H⁹OBr: Br, 48,48.

Le fait que ce bromoalcool 1-4 ait pris naissance en milieu alcalin et sans cyclisation, est un exemple frappant de la faible mobilité du brome vinylique; d'ailleurs sous l'action de la potasse ce corps a récemment conduit M. Lespieau au pentinol CH ≡ C — (CH²)³OH à l'exclusion de l'éther vinylique que l'on pouvait prévoir (¹).

Phényluréthane C⁶H⁵ — NH — CO² — (CH²)³ — CBr = CH² ou C¹²H¹⁴O²NBr. — L'isocyanate de phényle réagit avec dégagement de chaleur sur le bromopenténol; mais l'uréthane séparée de la diphenylurée et de l'alcool en excès n'a

(¹) LESPIEAU, C. R. Ac. Sc. (1932), 194, p. 287.

pas cristallisé, même après plusieurs mois. L'uréthane de l'isomère secondaire, préparé par M. Lespieau $\text{CH}^2 = \text{CBr} - \text{CHOH} - \text{C}^2\text{H}^5$ fond à $42^\circ\text{--}44^\circ$ ⁽¹⁾; la difficulté de cristallisation provient donc en partie de son bas point de fusion, les uréthanes secondaires fondant généralement plus haut que les uréthanes primaires.

Allophanate $\text{CH}^2 = \text{CBr} - (\text{CH}^2)^3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}^2$ ou $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{O}^3\text{N}^2\text{Br}$. — Au contraire sous l'action d'un courant d'acide cyanique, le bromopenténol se prend en masse; on lave à l'éther et refait cristalliser deux ou trois fois dans l'alcool ordinaire. Lamelles nacrées, fondant à $136^\circ\text{--}139^\circ$.

Analyse (Kjeldahl). — Subst. 0,1666; 13,00 cm³, HO₂Na, $\theta = 0,1041$. Trouvé o/o : N, 11,37. Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{O}^3\text{N}^2\text{Br}$: N, 11,16.

Dibromopentène $\text{CH}^2 = \text{CBr} - (\text{CH}^2)^3\text{Br}$ ou $\text{C}^5\text{H}^8\text{Br}^2$. — Ce composé a été uniquement préparé en vue d'établir la constitution de l'alcool précédent; il est évident qu'on l'obtiendrait probablement d'une façon plus avantageuse en traitant le tribromure $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - (\text{CH}^2)^3\text{Br}$ par la potasse sèche.

On fait réagir sur l'alcool bromé additionné de pyridine la quantité théorique de Br^3P selon la technique déjà vue à propos du bromopentène. On distille ensuite dans le vide jusqu'à 110° ; le distillat lavé à l'eau alcaline est séché puis rectifié.

Une seconde distillation fournit le dibromure bouillant à $83^\circ\text{--}86^\circ$ sous 15 mm.; liquide mobile et d'odeur éthérée.

$$D \frac{16,5}{15} = 1,742 \quad n \frac{16,5}{D} = 1,5257 \quad \text{R. M. trouvée} = 40,13$$

$$\text{R. M. calculée} = 40,35.$$

Analyses. — I. Subst. 0,1311; Ag employé, 0,1246; Br o/o, 70,40; II. Subst. 0,2038; Ag employé, 0,1925. Trouvé o/o : Br, 69,97. Calculé pour $\text{C}^5\text{H}^8\text{Br}^2$: Br, 70,17.

⁽¹⁾ LESPIEAU, *C. R. Ac. Sc.* (1911), 452, p. 879.

La réaction du brome sur ce corps est peu énergique : 10 g. de dibromure dilués dans leur volume d'éther ont fixé lentement 7 g. de brome. L'éther chassé on recueille presque tout entre 160° et 180° ; deux autres rectifications donnent le tétrabromure cétonique :



correspondant aux dialcoxypentanones $\text{RO}(\text{CH}^2)^3 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{OR}$.

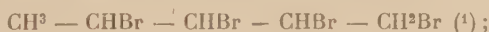
C'est une huile lourde mouillant mal le verre et douée d'une odeur terpénique ; il bout à 163°-164° sous 14 mm.

$$\text{D} \frac{18}{15} = 2,346 \quad n \frac{18}{\text{D}} = 1,59664 \quad \text{R. M. trouvée} = 56,32$$

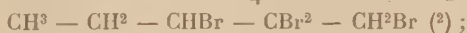
$$\text{R. M. calculée} = 56,35.$$

Analyse. — Subst. 0,2515 ; Ag employé, 0,2771. Trouvé o/o : Br, 81,62. Calculé pour $\text{C}^5\text{H}^8\text{Br}^4$: Br, 82,47.

Deux isomères de ce corps ont été récemment préparés :



$$\text{Eb. } 121^0\text{-}131^0 \text{ sous 3 mm.} \quad \text{D} \frac{18}{4} = 2,319 \quad n \frac{18}{\text{D}} = 1,5915.$$



$$\text{Eb. } 120^0 \text{ sous 3 mm.} \quad \text{D}_{22} = 2,2839 \quad n \frac{12}{\text{D}} = 1,5916.$$

Place du brome dans le bromopenténol. — La stabilité de ce corps s'explique par la faible mobilité des bromes vinyliques ; cependant on pouvait hésiter entre les deux formules possibles :

(I) $\text{CH}^2 = \text{CBr} - (\text{CH}^2)^3\text{OH}$ et (II) $\text{CHBr} = \text{CH} - (\text{CH}^2)^3\text{OH}$.

Désirant établir que l'existence d'un brome vinylique était bien l'obstacle à la formation de la chaîne hydrofuranique, je me suis efforcé de montrer que l'on avait affaire au corps I.

(1) CH. PRÉVOST, *Ann. de Chim.* [10], (1928), 10, p. 358.

(2) M. BOUIS, *Ann. de Chim.* [10], (1928), 9, p. 452.

M. Lespieau ⁽¹⁾ a montré qu'en général les dibromures $\text{BrCH}^2 - \text{CHBr} - \text{R}$ traités par les alcalis conduisaient à des dérivés éthyléniques par élimination du brome primaire : c'est ainsi que le tribromopropane 1.2.3 conduit à l' α -épi-dibromhydrine $\text{CH}^2 = \text{CBr} - \text{CH}^2\text{Br}$ à l'exclusion du dérivé β -isomère $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CH}^2\text{Br}$.

De même, dans des conditions analogues, l' α -diiodhydrine glycérique $\text{CH}^2\text{I} - \text{CHI} - \text{CH}^2\text{OH}$ fournit l'alcool α -iodo-allylique $\text{CH}^2 = \text{CI} - \text{CH}^2\text{OH}$ ⁽²⁾.

Mais l'argument le plus décisif est le point d'ébullition du dibromopentène qui en dérive ; je montrerai en effet un peu plus loin que les corps de cette série bouillent sensiblement à la même température que les dérivés saturés correspondants.

La formule II conduirait à un dibromure biprimaire qui bouillirait vers 104^0 - 105^0 sous 14 mm. comme le dibromopentane 1-5.

La formule I donnerait un bromure primaire-secondaire dont le point d'ébullition serait approximativement celui du dibromopentane 1-4, 82^0 sous 12 mm., soit environ 84^0 sous 14 mm. : c'est à moins d'un degré près le point trouvé pour le dibromure étudié.

Acétine du bromopenténol $\text{CH}^3 - \text{CO}^2 - (\text{CH}^2)^3 - \text{CBr} = \text{CH}^2$ ou $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{O}^2\text{Br}$. — On l'obtient en quantité notable dans l'action de l'acétate de potassium et l'anhydride acétique sur le dibromopentanol $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - (\text{CH}^2)^3\text{OH}$; j'étudierai cette réaction dans un prochain chapitre.

C'est un liquide lourd et d'odeur agréable ; il bout à 103^0 - 105^0 sous 18 mm.

$$D \frac{20}{15} = 1,312 \quad n \frac{20}{D} = 1,46579 \quad \text{R. M. trouvée} = 43,66$$

$$\text{R. M. calculée} = 43,47.$$

Analyse. — Subst. 0,2196 ; Ag employé : 0,1157. Trouvé o/o : Br, 39,02. Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{O}^2\text{Br}$: Br, 38,64.

⁽¹⁾ LESPIEAU, *Ann. de Chim.* [8], (1912), 27, p. 150.

⁽²⁾ WEYL, *Les méthodes de Chim. Org.*, 3, p. 569.

L'activité chimique de la double liaison est amoindrie par la présence du brome ; ce caractère se retrouve d'ailleurs dans l' α -épidibromhydrine, l'acétine du bromopropénol, etc.

27 g. de l'acétine précédente ont fixé en solution étherée et à 0° 20 g. de brome ; la réaction est très lente et ne provoque qu'un très faible échauffement. Après une nuit de contact, l'éther est chassé et le résidu est rectifié sans autre traitement.

La presque totalité du liquide passe entre 170° et 180° sous 17 mm. ; une seconde distillation donne l'acétine tribromée :



sous forme d'un liquide légèrement visqueux et à peine odorant. Elle bout à 179°-180° sous 17 mm. sans décomposition malgré la complexité de sa molécule et la position des divers groupements.

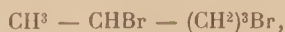
$$D \frac{20}{15} = 1,927 \quad n \frac{20}{D} = 1,53823 \quad \text{R. M. trouvée} = 59,58$$

$$\text{R. M. calculée} = 59,47.$$

Analyse. — Subst. 0,2228 ; Ag employé : 0,1965. Trouvé o/o : Br, 65,32. Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{O}^2\text{Br}^3$: Br, 65,39.

Action de BrH sur le penténol : dibromopentane 1-4. — L'alcool chauffé à 100°-110° au bain de paraffine est saturé de BrH gazeux ; la liqueur obtenue est lavée à l'eau d'abord, puis avec une solution de CO^3NaH ; la couche insoluble est décantée, séchée sur SO^4Na^2 , puis rectifiée.

On recueille uniquement un liquide bouillant à 82° sous 12 mm. : il s'agit donc du dibromopentane 1-4



l'isomère biprimaire bouillant sous la même pression à 102°-103°.

Ce dibromure a déjà été obtenu par action de BrH sur le pentanediol 1-4 et sur le bromoéthylcyclopropane : la réaction

précédente en constitue donc une préparation avantageuse.

Ses constantes n'ayant pas été intégralement publiées, je donnerai ici celles que j'ai déterminées sur l'échantillon très propre que j'ai obtenu :

$$D \frac{15}{15} = 1,687 \text{ (}^1\text{)} \quad n \frac{15}{D} = 1,51048$$

d'où : R. M. trouvée = 40,81 R. M. calculée = 40,82.

(¹) MICHIELS (*G.*, 1912, 4, 1105), qui seul a déterminé la densité de ce dibromure, donne :

$$D \frac{20}{4} = 1,622.$$

Ce chiffre est certainement trop faible : les dibromures 1-5, 1-3, 2-3 et 2-4 ayant pour densités respectives :

$$D \frac{16}{0} = 1,701 \quad D \frac{20}{4} = 1,672 \quad D \frac{11}{4} = 1,685 \quad D \frac{0}{0} = 1,679.$$

La densité du dibromure 1-4 est vraisemblablement comprise entre :

$$D \frac{20}{4} = 1,672 \quad \text{et} \quad D \frac{16}{0} = 1,701.$$

CHAPITRE III

Le penténol constituant le troisième terme de la série des alcools non saturés :



j'ai cru utile de rapprocher ici quelques-unes de ses propriétés physiques et chimiques de celles de ses homologues inférieurs, l'alcool allylique et l'alcool buténylique si bien étudié par M. Pariselle.

La comparaison de ces alcools avec leurs isomères de la série alcoylallylique



m'a permis de faire également quelques remarques intéressantes.

1. Tableaux des constantes physiques.

Les densités et indices ont été ramenés à 15° au moyen des formules d'interpolation mentionnées par Roth et Eisenlohr dans leur *Refraktometrisch Hilfsbuch* (1) :

$$\frac{\Delta d}{\Delta t} = - 0,0009 \quad \frac{\Delta n}{\Delta t} = - 0,00045.$$

Plusieurs valeurs étant parfois indiquées pour une même constante, j'ai pris la moyenne des données les plus concordantes.

(1) ROTH et EISENLOHR, *Refraktometrisch Hilfsbuch*, Leipzig, 1911.

Alcools

Saturés	Eb.	<i>d</i>	<i>n_D</i>
Propanol-1	97°	0,80825	1,38740
Butanol-1	117-118°	0,81507	1,40145
Pentanol-1	137-138°	0,82145	1,41268
Ethyléniques	Eb.	<i>d</i>	<i>n_D</i>
Propénol	96-97°	0,8579	1,41570
Buténol 3-1	113-114°	0,8468	1,42070
Penténol 4-1	138-139°	0,8481	1,43055
Alcoylallyliques	Eb.	<i>d</i>	<i>n_D</i>
Propénol	96-97°	0,8579	1,41570
Buténol 2-1	117-118°	0,8556	1,42870
Penténol 2-1	138-139°	0,8550	1,4378

Acétines

Saturés	Eb.	<i>d</i>	<i>n_D</i>
Propyle	102°	0,8916	1,38656
Butyle	124-125°	0,8862	∞
Amyle	149-150°	0,8837	∞
Ethyléniques	Eb.	<i>d</i>	<i>n_D</i>
Propényle	103-104°	0,9322	1,40713
Butényle 3-1	125°	0,918	1,411
Pentényle 4-1	150-151°	0,911	1,4186
Alcoylallyliques	Eb.	<i>d</i>	<i>n_D</i>
Crotyle	128-129°	0,919	∞
Ethylallyle	150-151°	0,908	1,4250

Bromures

Saturés	Eb.	<i>d</i>	<i>n_D</i>
Propyle	71°	1,3594	1,43632
Butyle	100°	1,2816	1,44203
Amyle	127-128°	1,222	1,44655
Ethyléniques	Eb.	<i>d</i>	<i>n_D</i>
Allyle	70-71°	1,424	1,46765
Butényle 3-1	97-99°	1,3318	1,46590
Pentényle 4-1	126-127°	1,2738	1,46629
Alcoylallyliques	Eb.	<i>d</i>	<i>n_D</i>
Allyle	70-71°	1,424	1,46765
Crotyle	102-103°	1,2984	∞
Ethylallyle	123-124°	1,2585	1,4753

L'examen des trois tableaux précédents suggère les remarques suivantes :

1° Les points d'ébullition des dérivés saturés sont identiques à ceux des dérivés correspondants non saturés ; pour ceux-ci, la place de la double liaison est sans influence sur les points d'ébullition, contrairement à ce qu'a constaté M. Kirmann pour les carbures éthyléniques (1).

Il est donc probable que les points indiqués pour le buténol-3-1, les bromures de butényle et de β-éthylallyle sont un peu trop faibles ;

2° Le volume moléculaire à l'état liquide des alcools :



est supérieur à celui des alcools correspondants de la série

(1) KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.* [4], (1926), 39, p. 991.

alcoylallylique, et nettement inférieur à celui des alcools saturés.

Au contraire, le volume moléculaire des bromures alcoylallyliques est supérieur à celui des isomères $\text{CH}^2 = \text{CH} - (\text{CH}^2)^n\text{Br}$; ceci s'accorde bien avec ce que l'on sait de la grande aptitude réactionnelle des premiers; pour expliquer cette grande mobilité du brome, M. Ch. Prévost a récemment émis l'hypothèse d'une semi-activation de la molécule que traduirait la formule :



On conçoit que le volume moléculaire en soit augmenté ⁽¹⁾. Cette différence entre alcools et bromures paraît naturelle si l'on se rappelle que les bromures alcoylallyliques présentent une forte exaltation du pouvoir réfringent moléculaire alors que les alcools correspondants n'en offrent aucune;

3° L'influence de la « solidarité fonctionnelle » se manifeste nettement dans les différences de densité et d'indice pour les isomères éthyléniques; on peut tout aussi facilement mettre en évidence l'influence de la « concentration fonctionnelle » sur ces mêmes propriétés.

Affectons des indices 1, 2 et 3 les données relatives aux alcools en C^3 , C^4 et C^5 ; les exposants ' et '' indiquant respectivement les alcools $\text{CH}^2 = \text{CH} - (\text{CH}^2)^n\text{OH}$ et β -alcoylallyliques.

$n_1' - n_1 = 0,0283$	$d_1' - d_1 = 0,0496$	$n_1'' - n_1 = 0,0283$	$d_1'' - d_1 = 0,0496$
$n_2' - n_2 = 0,0192$	$d_2' - d_2 = 0,0317$	$n_2'' - n_2 = 0,0272$	$d_2'' - d_2 = 0,0406$
$n_3' - n_3 = 0,0178$	$d_3' - d_3 = 0,0266$	$n_3'' - n_3 = 0,0251$	$d_3'' - d_3 = 0,0335$

(1) Ch. PRÉVOST, *Ann. de Chim.* [10], (1928), 10, p. 145.

Le même raisonnement appliqué au cas des alcools éthyléniques isomères attribuerait une mobilité de l'oxhydyle plus grande aux alcools à liaison terminale, qu'aux alcools alcoylallyliques; il serait intéressant, en vue de vérifier cette hypothèse, de déterminer les vitesses de réaction avec un hydracide: on sait que dans ce cas l'alcool s'ionise avec libération d'ions OH.

Il est visible que les différences physiques entre alcools saturés et non saturés vont en s'atténuant au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente.

2. Sur quelques propriétés chimiques.

Mobilité du brome dans les bromures. — Le bromure d'allyle traité par le magnésium sans précautions spéciales ne donne guère que du diallyle.

A ma connaissance, on n'a pas étudié l'action directe du magnésium sur le bromure de butényle.

Le bromure de pentényle donne un dérivé magnésien normal : 5 g. de bromure ont été traités par la quantité correspondante de magnésium en tournures ; l'attaque terminée, j'ai dosé le dérivé magnésien par l'iode suivant la technique de Job et Reich : le rendement était de 48 o/o. Il est très probable que la même opération effectuée sur des quantités plus grandes aurait donné un rendement supérieur, et je crois pouvoir dire que le bromure de pentényle réagit normalement sur le magnésium.

Action de l'acide bromhydrique. — L'alcool allylique donne avec un très bon rendement le bromure d'allyle ; en insistant, on obtient surtout le bromure de triméthylène à côté d'une faible proportion de bromure de propylène : l'ouverture de la double liaison conduit donc surtout à l'ion bipolaire :



Le buténol $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$ dans les mêmes conditions fournit presque uniquement le dibromobutane 1-3 (¹) : l'ionisation de la liaison éthylénique n'est plus influencée par la polarité du groupement terminal et se

(¹) PARISSELLE, *Ann. de Chimie* [8] (1911), 24, p. 338.

fait normalement, c'est-à-dire en polarisant positivement le carbone le plus substitué :



Si la théorie de la polarité induite alternée, en accord avec les faits précédents, n'avait reçu plus d'un démenti, on aurait pu supposer que l'action de BrH sur le penténol conduirait au dibromopentane 1-5. L'expérience a montré que l'unique produit de la réaction était le dibromopentane 1-4 $\text{CH}^3 - \text{CHBr} - (\text{CH}^2)^3\text{Br}$, établissant ainsi l'ionisation normale de la double liaison :



Conclusion. — De tout ceci résulte que dans le penténol l'influence de la solidarité fonctionnelle est très affaiblie : *chacune des deux fonctions conserve son individualité et réagit normalement comme si elle était isolée.*

Nous ferons état de cette remarque dans l'étude de la fixation de l'acide hypochloreux sur les dérivés pentényliques.

TROISIÈME PARTIE

LE PENTANETRIOL. 1.2.5 ET SES DÉRIVÉS

La préparation des dérivés de cette glycérine à partir des composés précédents s'est faite soit par hydrogénation dans le cas des cétones, soit par addition d'halogènes ou d'acide hypochloreux aux dérivés pentényliques.

J'avais cru parvenir facilement aux dérivés du type :



en condensant l'éther dichloroéthylique $\text{ClCH}^2 - \text{CHClOC}^2\text{H}^3$ avec les magnésiens des éthers oxydes halogénés $\text{XMg}(\text{CH}^2)^3\text{OR}$. Plusieurs essais faits soit avec $\text{IMg}(\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$, soit avec $\text{ClMg}(\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$ n'ont pas donnés les résultats attendus; je n'ai d'ailleurs pu déterminer de façon précise la nature des produits obtenus.

CHAPITRE PREMIER

HYDROGÉNATION DES DIALCOXPENTANONES

La réduction des cétones α hydroxylées, ou de leurs éthers-oxydes semble très pénible; l'hydrogène en présence de nickel à 190^0 ne peut hydrogéner l'acétate d'acétol ou l'acétol lui-même $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CO} - \text{CH}^3$ ⁽¹⁾; l'amalgame de sodium donne également de mauvais résultats. Plus tard l'emploi du sodium et de l'alcool absolu permit à Blaise et Picard de réduire l'isobutyloxybutanone



en alcool correspondant, mais avec un très mauvais rendement ⁽²⁾. L'isolement des produits formés étant d'ailleurs assez délicat, j'ai préféré m'adresser aux méthodes catalytiques plus rapides et plus commodes.

Il ne fallait pas songer à l'emploi du nickel réduit; la méthode de Sabatier et Senderens, exigeant une température relativement élevée, eût certainement entraîné des décompositions; quant au procédé de M. Brochet, récemment employé encore par M. Cornubert, emploi du catalyseur à froid et sous pression, il ne semble pas qu'il convienne pour l'hydrogénation du groupement cétonique.

L'oxyde de platine, catalyseur robuste et de préparation facile, a été employé avec succès depuis quelques années dans divers cas. Plusieurs échantillons obtenus suivant la

⁽¹⁾ KLING, *Thèse* (1905), p. 37.

⁽²⁾ BLAISE et PICARD, *Ann. de Chimie* [8], (1912), 26, p. 267.

technique de Gilmann et Harris (1) ne m'ont pas permis de fixer l'hydrogène sur les cétones étudiées; j'avais vérifié au préalable que le catalyseur était capable d'hydrogéner rapidement l'essence de térébenthine, et que la cétone employée était dépourvue d'anticatalyseur.

Le noir de platine, utilisé par MM. Lespiau et Vavon, m'a donné au contraire d'excellents résultats; le catalyseur a été préparé selon les indications de MM. Vavon et Faillebin. Ce dernier auteur a montré que le noir pur, très actif, conduisait parfois au carbure: ce qu'on peut éviter par addition de fer ou d'alumine; je n'ai pas eu besoin de recourir à cet artifice, la transformation du — CO — en — CHOH — étant déjà assez pénible par elle-même.

On verra que la vitesse d'hydrogénation, notablement inférieure à celle des cétones non alcoylées correspondantes, varie beaucoup d'un échantillon à l'autre; la mesure des vitesses d'oximation, déterminées dans la première partie de ce travail, ayant établi le peu d'influence du radical R sur l'aptitude réactionnelle du — CO — , il faut vraisemblablement rapporter ces différences de vitesses à la présence d'impuretés. J'ai d'ailleurs pu constater l'action nocive des composés azotés dont j'ai parlé plus haut, sur le pouvoir catalytique du platine.

La réactivation du platine, par agitation dans une atmosphère d'oxygène, si efficace dans le cas de l'hydrogénation du furfural, s'est montrée ici sans effet appréciable (2).

Diméthoxypentanol $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{—CHOH—}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$, soit $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$. — 17 g. de diméthoxypentanone soigneusement rectifiée, dissous dans leur volume d'acide acétique cristallisable, ont fixé 2550 cm^3 d'hydrogène, la quantité théorique étant 2608 cm^3 ; on a employé 6 g. de noir: la vitesse moyenne d'hydrogénation était de 100 cm^3 en 12 minutes.

(1) GILMANN et HARRIS, *Org. Synth.*, 8, p. 92.

(2) KAUFFMANN et ADAMS, *Am. Chem. Soc.*, (1923), 45, p. 3029.

Après filtration du noir sur un creuset de verre poreux, on a pu isoler facilement le diméthoxypentanol sous forme d'un liquide incolore, inodore, et bouillant à 94°-95° sous 13 mm.

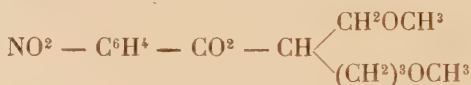
$$D \frac{14}{15} = 0,976 \quad n \frac{14}{D} = 1,43336 \quad \text{R. M. trouvée} = 39,43$$

$$\text{R. M. calculée} = 39,34.$$

Analyse. — Subst. 0,1858; H²O, 0,1819; CO², 0,3851. Trouvé o/o : H, 10,87; C, 56,52. Calculé pour C⁷H¹⁶O³ : H, 10,81; C, 56,75.

L'action d'un courant d'acide cyanique ne m'a pas donné d'allophanate : on sait en effet que les oxyhydrides secondaires et voisins d'un groupement RO — réagissent très difficilement.

Le *p. nitrobenzoate*



a été préparé en ajoutant une solution de 5 g. de chlorure de p.nitrobenzoyle dans 12 cm³ de chloroforme, à un mélange refroidi de 4 g. de diméthoxypentanol et 2 g. 5 de pyridine sèche. La bouillie cristalline est essorée, lavée à l'éther, à l'eau acidulée, puis à l'eau pure; le résidu est dissous dans l'acétate d'éthyle et la solution obtenue est versée dans un excès d'alcool absolu.

On obtient de fines lamelles, insolubles dans l'alcool froid et fondant à 194°-195° (bloc Maquenne).

Ethoxyméthoxypentanol C²H⁵OCH² — CHOH — (CH²)³OCH³, soit C⁸H¹⁸O³. — 16 g. d'éthoxyméthoxypentanone ont fixé en solution acétique 2 205 cm³ d'hydrogène au lieu de 2 240 exigés par la théorie. Avec 3 g. de noir la vitesse d'hydrogénation, 100 cm³ d'H en 10 minutes au début, tombe à 100 cm³ en 52 minutes après fixation de 1 130 cm³; une nouvelle addition de 3 g. de catalyseur neuf ramène cette vitesse à sa valeur primitive.

On isole facilement par rectification après séparation du

noir, l'alcool cherché : c'est un liquide incolore, peu mobile et doué d'une saveur brûlante et légèrement sucrée.

Il bout à 99° sous 13 mm. et ne donne pas d'allophanate.

$$D \frac{17}{4} = 0,955 \quad n \frac{17}{D} = 1,42975 \quad \text{R. M. trouvée} = 43,80$$

$$\text{R. M. calculée} = 43,95$$

Analyse. — Subst. 0,1908; H²O, 0,1885; CO², 0,4117. Trouvé o/o : H, 10,97; C, 58,85. Calculé pour C⁸H¹⁸O³, H, 11,11; C, 59,25.

Isoamyloxy méthoxypentanol C⁵H¹⁴OCH² — CHOH — (CH²)³OCH³ ou C¹¹H²⁴O³. — 27 g. de cétone ont fixé 3 040 cm³ d'H au lieu de 3 024 cm³ théorique; on a employé 7 g. de noir, ajoutés en quatre fois. La viscosité du liquide est un obstacle à l'hydrogénation : avec 15 cm³ d'acide acétique la vitesse d'absorption et de 100 cm³ en 18 minutes; elle monte à 100 cm³ en 10 minutes par addition de 30 cm³ d'acide.

L'alcool obtenu, moins mobile encore que les précédents, bout à 126°-127° sous 10 mm.

$$D \frac{15}{4} = 0,9229 \quad n \frac{15}{D} = 1,43637 \quad \text{R. M. trouvée} = 57,83$$

$$\text{R. M. calculée} = 57,81$$

Analyse. — Subst. 0,1752; H²O, 0,1788; CO², 0,4181. Trouvé o/o : H, 11,34; C, 65,06. Calculé pour C¹¹H²⁴O³ : H, 11,76; C, 64,70.

Dans toutes ces réactions le catalyseur se fatigue très vite et demande des régénérations fréquentes; il est à remarquer qu'il reste toujours apte à hydrogéner des doubles liaisons.

Dibromo-1-5-pentanol-2 Br — CH² — CHOH — (CH²)³Br ou C⁵H¹⁰OBr². — On l'obtient par action de l'acide bromhydrique sur les composés précédents; les groupements alcoxy étant d'autant plus faciles à éliminer qu'ils sont plus légers, on opère le plus avantageusement sur la diméthylène CH³OCH² — CHOH — (CH²)³OCH³.

L'alcool chauffé vers 100° - 110° est saturé de BrH pendant 5 ou 6 heures; du bromure de méthyle se dégage. Le liquide est ensuite lavé avec un peu d'eau; la couche insoluble est séchée puis rectifiée.

Après deux distillations on recueille :

A) une fraction 59° - 60° sous 11 m.

B) une fraction 126° - 128° sous 11 mm.

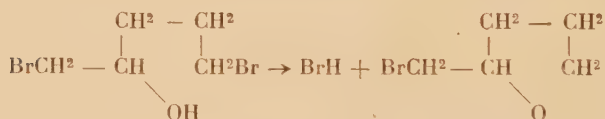
Le corps B constitue la dibromhydrine assez impure d'ailleurs.

$$D \frac{18}{4} = 1,817 \quad n \frac{18}{D} = 1,53513 \quad \text{R. M. trouvée} = 42,15$$

$$\text{R. M. calculée} = 42,34.$$

Analyse. — Subst. 0,2336; SNCNH⁴, $23,4 \text{ cm}^3 = 0,2092$. Ag Trouvé o/o : Br, 66,30. Calculé pour C⁵H¹⁰OBr² : Br, 65,04.

C'est un liquide se décomposant à la distillation avec mise en liberté de BrH et production du corps A bouillant à 60° sous 11 mm.; ce composé que nous retrouverons et étudierons plus loin, résulte vraisemblablement d'une cyclisation de la dibromhydrine.



c'est le bromure de tétrahydrofuryle.

CHAPITRE II

ADDITION D'HALOGÈNES AUX DÉRIVÉS PENTÉNYLIQUES LE PENTANETRIOL.1.2.5.

Dibromo-4.5-pentanol-1 $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - (\text{CH}^2)^3\text{OH}$ ou $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{OBr}^2$. — On l'obtient en fixant 1 molécule de brome sur 1 molécule de penténol : à 44 g. de penténol anhydre, dissous dans leur volume d'éther sec et refroidis dans un mélange réfrigérant glace-sel, on ajoute goutte à goutte la quantité théorique de brome, soit 80 g. Il faut avoir soin d'opérer lentement et en agitant ; la réaction est en effet très énergique et s'accompagnerait facilement de produits plus bromés.

Généralement la liqueur se scinde en deux couches, la dibromhydrine étant relativement peu soluble dans l'éther. On abandonne une nuit et on chasse l'éther au bain-marie d'abord, puis dans le vide par un léger courant d'air.

La dibromhydrine brute est employée telle quelle. On ne peut, en effet, la rectifier sans décomposition.

Une première distillation fournit :

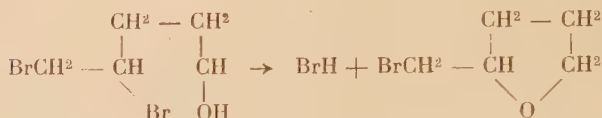
Une fraction A de 60° à 70° sous 15 mm.

Une fraction B de 120° à 135° sous 15 mm. avec point fixe vers 131°-132°.

Rectifiée à nouveau la fraction B donne une quantité appréciable de liquide A, et son point d'ébullition s'élève : la décomposition est d'ailleurs marquée par la franche acidité des produits obtenus.

Fraction A. — On lave à l'eau légèrement alcaline, et sèche soigneusement la couche insoluble sur le chlorure de calcium ; une ou deux distillations fournissent un corps

bouillant à 68°-69° sous 20 mm. Ce liquide incolore, doué d'une odeur caractéristique, résulte de l'élimination d'une molécule de BrH entre les carbones 1 et 4 de la dibromhydrine : c'est le bromure de tétrahydrofuryle, déjà rencontré dans la distillation de la δ dibromhydrine, et dont la constitution sera établie dans la quatrième partie de ce travail.



Fraction B. — Elle est beaucoup plus riche en brome que la dibromhydrine attendue ; voici quelques constantes relatives à la portion 131°-132° sous 15 mm.

$$D \frac{15}{14} = 1,923 \qquad n \frac{15}{D} = 1,54869.$$

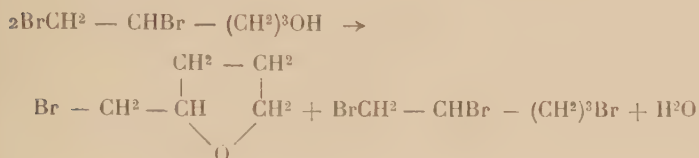
Analyse. — Subst. 0,2579 ; Ag employé, 0,2387. Trouvé o/o : Br, 68,94. Calculé pour $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{OBr}^2$: Br, 65,04.

Sa densité bien supérieure à celle de son isomère δ , et le fait que de nouvelles rectifications élèvent cette densité et le point d'ébullition, en fournissant d'ailleurs du bromure de tétrahydrofuryle, font considérer cette fraction comme un mélange de dibromopentanol $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - (\text{CH}^2)^3\text{OH}$ et de tribromopentane $\text{BrCH}^2 - \text{CHBr} - (\text{CH}^2)^3\text{Br}$, ce dernier corps formé par action du BrH libéré sur la dibromhydrine.

Remarque. — Il est assez curieux que la δ dibromhydrine puisse s'obtenir assez propre par rectification, alors que l'isolement de l' α dibromhydrine dans les mêmes conditions est à peu près impossible.

Dans les deux cas il se forme au cours de la distillation du bromométhyltétrahydrofurfurane, avec production d'une molécule de BrH.

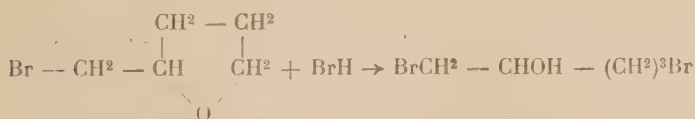
Avec l'α dibromhydrine, cet acide libéré réagit facilement sur la fonction alcool primaire avec formation de tribromure, si bien que l'effet de distillations répétées peut se schématiser ainsi :



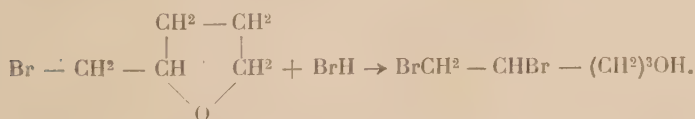
la présence d'eau s'observant toujours dans la rectification. Le tribromure bouillant quelques degrés plus haut que la dibromhydrine, la séparation est impossible.

Dans le cas de l'isomère δ, $\text{BrCH}_2 - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)^3\text{Br}$, l'acide bromhydrique libéré par la cyclisation ne peut se fixer : on sait, en effet, qu'une fonction alcool secondaire en α par rapport à un groupement $-\text{CH}_2\text{X}$, ne réagit pas sur les hydracides, même à 110° ; le fait a été récemment observé encore par M. Delaby dans son étude sur les alcoylglycérines (1).

Remarquons enfin que la distillation doit conduire à un mélange d'isomères : l'hydracide peut réagir sur le noyau hétérocyclique, et si la réaction



prédomine, nous verrons plus loin qu'une portion de BrH doit produire l'autre dérivé



(1) DELABY, *Ann. de Chim.* [9] (1923), 20, p. 47.

Acétine du dibromopentanol 1.2.5 $\text{CH}^3\text{CO}^2.(\text{CH}^2)^3.\text{CHBr} - \text{CH}^2\text{Br}$, soit $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}^2\text{Br}^2$. — L'action de l'anhydride acétique sur la dibromhydrine s'effectuant à une température de 125° , le rendement serait abaissé par la production de bromure de tétrahydrofuryle et de tribromure. La séparation ultérieure du tribromure et de l'acétine eut été difficile, les points d'ébullition n'étant pas très éloignés.

Je l'ai obtenue plus facilement en ajoutant 9 g. de brome sec à 7 g. d'acétate de pentényle dissous dans l'acide acétique et refroidis à 0° .

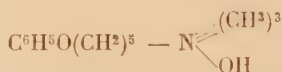
On isole ainsi un liquide bouillant à 156° - 157° sous 23 mm., d'odeur faible mais assez agréable.

$$D \frac{18,5}{15} = 1,635 \quad n \frac{18,5}{D} = 1,50393 \quad \text{R. M. trouvée} = 52,16$$

$$\text{R. M. calculée} = 51,71.$$

Analyse. — Subst. 0,2481 ; Ag employé, 0,1865 ; Br o/o : 55,66. Subst. 0,2292 ; Ag employé, 0,1715 ; Br, 55,41. Calculé pour $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}^2\text{Br}^2$: Br, 55,55.

Tribromopentane 1.2.5 $\text{BrCH}^2 - \text{CHBr} - (\text{CH}^2)^3\text{Br}$, ou $\text{C}^5\text{H}^9\text{Br}^3$. — Ce bromure fut obtenu par v. Braun et Kohler ⁽¹⁾ de la façon suivante : l'hydrate d'ammonium quaternaire



distillé à sec fournit le phénoxyptène avec un rendement de 40 o/o ; cet éther, saturé de brome, est soumis pendant 90 heures à l'action de BrH : on obtient ainsi le tribromure avec un rendement de 34 o/o.

La difficulté d'obtenir l'hydrate quaternaire initial, et le faible rendement des opérations rendent ce procédé peu commode.

On a vu que ce tribromure constituait le résidu final de la

(1) VON BRAUN et KOHLER, *Berichte* (1918), 51, p. 95.

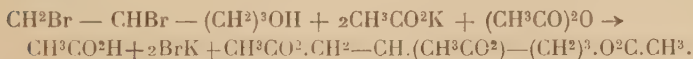
distillation de l' α dibromopentanol. Je l'ai préparé bien plus commodément par action du pentabromure de phosphore sur cette dibromhydrine.

Sur 95 g. de pentabromure on verse lentement 50 g. de dibromhydrine : la mousse tombée, on abandonne au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de BrH.

On isole facilement, après traitement habituel, un liquide lourd bouillant à 146° sous 23 mm. Braun et Kohler indiquent 128°-132° sous 11 m. Voici les constantes de ce corps qui n'avaient pas été déterminées :

$$D_{15}^{22} = 2,075 \quad n_D^{22} = 1,56197 \quad \text{R. M. trouvée} = 48,30 \\ \text{R. M. calculée} = 48,58.$$

Triacétine du pentanetriol $\text{CH}^3\text{CO}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.(\text{CH}^3\text{CO}^2)(\text{CH}^2)^3.\text{O}^2\text{C}-\text{CH}^3$, ou $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}^6$. — On peut l'obtenir par action du tribromure précédent sur l'acétate de potassium. Il est plus avantageux de faire réagir simultanément l'anhydride acétique et l'acétate de K sur l' α dibromhydrine brute.



A la dibromhydrine provenant du traitement de 30 g. de penténol par 53 g. de brome, on ajoute 50 g. d'anhydride acétique, puis peu à peu 70 g. d'acétate de potassium fondu et finement pulvérisé ; la masse s'échauffant fortement, il est nécessaire de refroidir.

Le ballon, muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant, est maintenu 10 heures à 140°.

Après refroidissement la masse pâteuse est filtrée à la trompe sur un creuset de verre poreux n° 1 ; le résidu solide est épuisé 5 ou 6 fois sur le filtre avec de l'éther.

On chasse l'éther au bain-marie, puis la majeure partie de l'acide acétique sous pression normale. La rectification est terminée dans le vide : dès le second tour on isole :

Une fraction 40⁰-50⁰ sous 16 mm. : anhydride acétique.

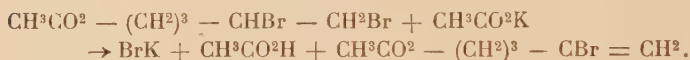
Une fraction 100⁰-110⁰ sous 16 mm.

Une fraction 165⁰-175⁰ sous 16 mm.

Fraction 100⁰-110⁰. — Elle contient un produit éthylénique bromé et n'est pas altérée par un chauffage de 6 heures avec l'acétate de potassium à 150⁰.

Rectifiée, elle fournit un liquide bouillant à 103⁰-105⁰ sous 18 mm. : c'est l'acétate du bromopenténol $\text{CH}^2 = \text{CBr} - (\text{CH}^2)^3 - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}^3$ qui a été étudié précédemment. Le rendement est environ 12 o/o du penténol mis en œuvre.

Sa formation n'a rien qui doive nous surprendre : l'acétate de potassium, alcalin, a éliminé 1 molécule de BrH de la dibromoacétine primitivement formée :



Une semblable réaction a été observée dans l'action de $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{K}$ sur les tribromhydrines de la glycérine ordinaire et du butanetriol.1.2.4⁽¹⁾.

Fraction 165-175⁰. — Elle conduit à la triacétine prévue ; c'est un liquide doué d'une faible odeur acétique bouillant à 159⁰ sous 9 mm. et 170⁰ sous 16 mm,

$$\begin{aligned} D \frac{15}{15} = 1,123 \quad n \frac{15}{D} = 1,4402 \quad \text{R. M. trouvée} = 57,74 \\ \text{R. M. calculée} = 57,96. \end{aligned}$$

Analyse. — Subst. 0,2114 ; H²O, 0,1305 ; CO², 0,4181. Trouvé o/o : H, 6,85 ; C, 53,92. Calculé pour C¹¹H¹⁸O⁶ : H, 7,31 ; C, 53,65.

Le rendement, compté à partir du penténol, est d'environ 30 o/o.

Pentanetriol.1.2.5 $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - (\text{CH}^2)^3\text{OH}$ ou C⁵H¹²O³. — La position 1-4 de deux atomes de brome dans le tribromure excluait la possibilité d'obtenir le pentanetriol par hydrolyse directe de ce corps.

(¹) PARISELLE, *Ann. de Chim.*, [8], (1911), 24, p. 386.

La saponification de la triacétine pouvait s'opérer soit par le procédé classique utilisant la chaux ou la baryte, soit par la méthode d'Henry, plus élégante, l'alcoolyse par le méthanol. Malheureusement l'alcoolyse, difficilement quantitative, ne conduit pas toujours à des produits rigoureusement purs : c'est pourquoi j'ai donné la préférence à la saponification barytique.

On laisse digérer 4 ou 5 heures à 105° un mélange de 40 g. de triacétopentane et 90 g. d'hydrate de baryum $(\text{HO})^2\text{Ba} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; la masse est fréquemment agitée.

Le contenu du ballon est ensuite additionné d'alcool éthylique et l'excès de baryte précipité par un courant de gaz carbonique à chaud ; on filtre ensuite le CO^3Ba et l'acétate de baryum, lave le résidu à l'alcool, et chasse ensuite l'alcool au bain-marie.

Le résidu est repris par un mélange alcool-éther, et filtré pour éliminer le nouveau dépôt d'acétate.

Le solvant chassé, on distille dans le vide : la première rectification est très pénible, les dernières traces de sels minéraux provoquant une mousse abondante.

La fraction 180° - 200° sous 13 mm., rectifiée, donne le pentanetriol bouillant sans décomposition à 190° - 191° sous 13 mm.

C'est un liquide extrêmement visqueux, très soluble dans l'eau, doué d'une saveur brûlante et légèrement sucrée.

$$D \frac{20}{15} = 1,136 \quad n \frac{20}{D} = 1,47299 \quad \text{R. M. trouvée} = 29,63$$

$$\text{R. M. calculée} = 29,86.$$

Analyse. — Subst. 0,1837 ; H_2O , 0,1695 ; CO^2 , 0,3400. Trouvé o/o : H, 10,25 ; C, 50,46. Calculé pour $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}^3$: H, 10,00 ; C, 50,00.

Traité par l'eau de brome, puis par une solution alcoolique de codéine et l'acide sulfurique, selon les indications de

M. Delaby (¹), il fournit une magnifique coloration rouge : on sait que dans ces conditions la glycérine ordinaire donne une coloration bleue et les alcoyl-glycérine $R - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ des teintes variant du vert au jaune.

Avec le β -naphтол, la teinte obtenue est vert-émeraude ainsi que pour la glycérine ordinaire.

Triphényluréthane $\text{C}^{26}\text{H}^{27}\text{O}^3\text{N}^2$. — 5 g. de pentanetriol sont chauffés 2 heures à 100° en tube scellé avec la quantité théorique d'isocyanate de phényle soit 15 g. Après refroidissement le contenu du tube se prend en une masse résineuse, jaune clair, dure et translucide ; on la broie finement et épuise la poudre à la benzine chaude. Par addition d'éther de pétrole on précipite une masse blanche, volumineuse, que l'on essore et fait recristalliser dans la benzine.

Cette triuréthane, d'aspect amorphe, est formée de cristaux visibles seulement au microscope (Gros. 300). Elle fond à 92° .

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Subst. 0,1254 ; N, 0,01116. N o/o : 8,89 trouvé ; N o/o : 8,78 calculé pour $\text{C}^{26}\text{H}^{27}\text{O}^3\text{N}^2$

(¹) DELABY, *Ann. de Chimie*, [9], (1923), 20, p. 47.

CHAPITRE III

FIXATION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX SUR LA DOUBLE LIAISON PENTÉNYLIQUE

La règle de Markownikoff, qui veut que dans la fixation de l'acide hypochloreux sur les doubles liaisons, l'oxhydryle se porte sur le carbone le plus substitué, paraît bien vérifiée dans le cas des carbures. Dans un travail d'ensemble sur les chlorhydrines, M. Detœuf⁽¹⁾ a récemment constaté que l'addition de l'acide hypochloreux aux carbures du type.



conduisait aux chlorhydrines



l'oxydation des produits obtenus donnant uniquement naissance à des cétones α -chlorées.

Il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit d'alcools éthyliques : suivant le rapprochement de l'oxhydryle et de la double liaison, la polarité du premier groupement influera plus ou moins sur le sens de la fixation.

C'est ainsi que l'alcool allylique a donné à L. Henry un mélange de deux chlorhydrines



et d'après Smith, dans la proportion de 70 o/o du dérivé α pour 30 o/o de l'isomère β .

(1) DETŒUF, *Bull. Soc. Chim.*, [4], (1922), 31, pp. 102 et 169.

Au contraire l'éthoxybutène $C^2H^5OCH^2 - CH^2 - CH = CH^2$ n'a fourni à M. Pariselle que la chlorhydrine normale



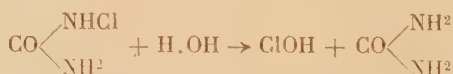
l'isomère $CH^2OH - CHCl - (CH^2)^3OC^2H^5$ ne se formant qu'à l'état de traces.

Il est vrai qu'ici la fonction alcool est bloquée et la réaction ne serait peut-être pas identique dans le cas du buténol lui-même.

J'ai étudié l'action de $ClOH$ sur le méthoxypentène et le penténol : la discussion des résultats montrera que la règle de Markownikoff s'applique d'une façon certaine au premier de ces composés et avec moins de certitude au second.

Chlorométhoxypentanol $ClCH^2 - CHOH - (CH^2)^3OCH^3$, ou $C^6H^{13}O^2Cl$. — L'acide hypochloreux libre préparé soit par action du chlore sur l'oxyde d'argent ou de mercure, soit par action de l'acide borique sur l'hypochlorite de potassium, renferme presque toujours un peu de chlore libre, et a l'inconvénient surtout d'exiger une masse considérable de solvant, rendant ainsi très pénible l'extraction des produits obtenus.

La technique de M. Detœuf ⁽¹⁾ utilisant l'hydrolyse de la monochlorourée en milieu acétique



m'a donné de bien meilleurs résultats. Cette réaction n'a lieu en effet qu'au fur et à mesure de la fixation de $ClOH$ sur le produit éthylénique, ce qui permet d'opérer sur des solutions concentrées de chlorourée.

Dans un flacon d'un litre, on introduit un mélange de 120 g. d'urée et de CO^3Ca pulvérulent, puis 100 cm³ d'eau de façon à fluidifier la masse ; le tout est refroidi à 0° et on

(1) DETŒUF, *Bull. Soc. Chim.*, [4], (1922), 31, pp. 102 et 169.

y dirige un courant de chlore jusqu'à augmentation de 65-70 g. Durant l'absorption du chlore il est nécessaire d'agiter fréquemment afin d'assurer une attaque régulière du CO^3Ca par l'acide chlorhydrique libéré. Le contenu du flacon est ensuite étendu à 500 cm^3 environ, puis filtré à la trompe sur un creuset de verre poreux n° 1 : la chlorourée est dosée dans le filtrat par la méthode iodométrique.

A 350 cm^3 d'une telle solution renfermant 0,59 molécule de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NHCl} \\ \text{NH}^2 \end{smallmatrix}$ et refroidis à 5°, on ajoute 30 g. d'acide acétique, puis par petites portions et en agitant, 60 g. de méthoxy-pentène (0,6 mol.). La réaction s'effectue assez rapidement et se manifeste par un échauffement notable. Au bout de 4 ou 5 heures d'agitation, un nouveau titrage montre que les 9/10^e de la chlorourée ont réagi.

L'acide acétique est neutralisé par addition de la quantité calculée de bicarbonate de sodium, et on sature de chlorure de sodium ; la couche insoluble est décantée, et la couche aqueuse épuisée à l'éther. Après repos prolongé sur le SO^4Na^2 sec, on chasse l'éther et rectifie dans le vide ; sous 10 mm. dès le second tour, le produit se sépare en deux fractions.

80°- 90°	1 à 2 cm^3
100°-105°	37 cm^3

Fraction 80-90°. — On la retrouve, mais beaucoup plus abondante, dans les préparations effectuées avec l'acide hypochloreux libre : c'est ce qui m'a permis d'ailleurs de l'identifier. Par rectification on isole un liquide mobile, incolore, bouillant à 81° sous 13 mm. ; son odeur, rappelant l'épiamyline, est pénétrante et agréable.

Dosage de chlore. — Subst. 0,2162 ; Ag employé 0,2717 ; Cl o/o : 41,36 trouvé.

Ce qui correspond à une addition de chlore sur la double

liaison, le méthoxy-1-dichloro-4-5 pentane $\text{ClCH}^2 - \text{CHCl} - (\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$ titre en effet 41,52 o/o de chlore.

$$D \frac{16}{15} = 1,134 \quad n \frac{16}{D} = 1,45822 \quad \text{R. M. trouvée} = 41,16$$

$$\text{R. M. calculée} = 41,28.$$

On peut le distiller sous pression normale sans décomposition notable.

Fraction 100°-105°. — On en isole 36 g. de chlorhydrine $\text{ClCH}^2 - \text{CHOH} - (\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$ bouillant à 102°-103° sous 13 mm. : c'est un liquide peu mobile, incolore et à peu près inodore :

$$D \frac{10}{15} = 1,103 \quad n \frac{10}{D} = 1,45842 \quad \text{R. M. trouvée} = 37,75$$

$$\text{R. M. calculé} = 37,94.$$

Dosages de chlore. — I. Subst. 0,2880; Ag employé 0,2078; Cl o/o, 23,71. II. Subst. 0,2391. Ag employé 0,1696. Cl o/o : 23,31 trouvé; Cl o/o : 23,27 calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{O}^2\text{Cl}$.

Epoxy_{1,2}méthoxy₃pentane $\text{CH}^2 - \text{CH} - (\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$, ou



$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2$. — On l'obtient en faisant réagir en solution étherée la potasse pulvérisée sur la chlorhydrine précédente : au bout de deux heures de bain-marie, la réaction est à peu près complète.

La solution étherée, rectifiée dans un vide modéré d'abord, puis sous pression normale donne l'épiméthylène bouillant à 156°.

$$D \frac{15}{15} = 0,946 \quad n \frac{15}{D} = 1,42085 \quad \text{R. M. trouvée} = 31,08$$

$$\text{R. M. calculée} = 30,99.$$

Analyse. — Subst. 0,1629; H^2O , 0,1592; CO^2 , 0,3713; Trouvé o/o : H, 10,91; C, 62,50. Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2$: C, 62,06; H, 10,34.

Ajoutée en excès à une solution de Br^2Mg , elle détermine rapidement, à chaud, la précipitation de la magnésie:

Versée dans l'acide chlorhydrique concentré et froid, elle s'y dissout entièrement; la liqueur neutralisée par le bicarbonate de sodium se sépare en deux couches; de la couche supérieure, on isole aisément le méthoxychloropentanol 1.5.4: les constantes de ce corps ainsi préparé sont sensiblement les mêmes que celles que l'on a trouvées plus haut.

$$D \frac{16}{15} = 1,096 \quad n \frac{16}{D} = 1,45742 \quad \text{R. M. trouvée} = 37,90$$

$$\text{R. M. calculée} = 37,94.$$

Constitution des chlorhydrines précédentes. — Les méthodes chimiques ne donnant des résultats certains qu'à condition d'opérer sur des masses considérables de produits, j'ai dû avoir recours à la méthode cinétique.

Cette méthode, préconisée par Van t'Hoff, fut appliquée pour la première fois par Smith (¹) à la recherche des isomères dans les produits d'addition de ClOH aux composés éthyléniques. J'en rappellerai brièvement les grandes lignes.

La réaction des chlorhydrines sur les alcalis appartient au type bimoléculaire: dans le cas d'un mélange équimoléculaire des deux réactants, la vitesse de réaction a pour expression:

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)^2,$$

a = conc. initiale de l'alcali x = conc. du chlorure alcalin à l'instant t .

Pour chacun des isomères possibles, K possède une valeur bien déterminée, et Smith a établi que cette constante était considérablement plus forte pour les dérivés $\text{R} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{Cl}$, que pour leurs isomères $\text{R} - \text{CHCl} - \text{CH}^2\text{OH}$: c'est ainsi que la constante de vitesse de $\text{ClCH}^2 - \text{CHOH}$

(¹) SMITH, *Zeits. für Phys. Chem.* (1918), t. XCII, pp. 717 et seq.

— CH^2OH par exemple est 100 fois plus forte que celle de $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHCl} - \text{CH}^2\text{OH}$.

Intégrons maintenant l'expression précédente entre les limites 0 et t ; il vient :

$$\frac{x}{at(a-x)} = K.$$

Si la chlorhydrine étudiée est formée d'un seul individu chimique, la valeur de K restera constante au cours de la réaction : au contraire si l'on est en présence d'un mélange d'isomères, K décroîtra très rapidement.

La connaissance des constantes de vitesse de chacun des isomères permet d'ailleurs de déterminer la composition du mélange.

Cette méthode est évidemment sujette à plusieurs objections : je me bornerai à constater qu'elle seule était applicable au chlorométhoxypentanöl.

Les mesures ont été effectuées de la façon suivante :

Dans cinq ballons placés dans un thermostat on introduit 9 cm³ 93 d'une solution de 0 g. 4237 de chlorhydrine dans 100 cm³ d'alcool neutre. En notant la durée d'introduction, on verse ensuite dans chaque ballon 5 cm³ d'une solution alcoolique de soude renfermant 0,0002758 molécule. Le titrage de l'alcali restant au bout d'un temps donné, est effectué en présence de phtaléine, et en notant également la durée de cette opération. Les époques initiales et finales sont déterminées comme il a été dit à propos des dialcoxypentanones.

Voici les résultats à 16° :

$$a = 0,01838$$

$$\text{vol. total} = 14 \text{ cm}^3 93.$$

t (en minutes)	x (en mol.-gr. par L.)	K
3,7	0,00398	4,04
9,25	0,00737	3,92
16,5	0,00984	3,78
25,8	0,01194	3,89
42,0	0,01381	3,89

On voit qu'au trois quarts de la réaction la diminution de la constante n'est que de 0,15 soit à peine 4 o/o de sa valeur initiale : or, d'après Smith, une telle variation peut être considérée comme liée à la nature même de la réaction. Des chlorhydrines de constitution indiscutable, $\text{ClCH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$, $\text{ClCH}^2 - \text{CHCl} - \text{CH}^2\text{OH}$ (par Cl et $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2\text{OH}$) présentent le même phénomène : K décroît légèrement, et sa décroissance atteint et même dépasse la valeur précédente.

D'autres déterminations ont été effectuées sur la chlorhydrine provenant de l'action de ClH sur l'épiméthylène.

$$a = 0,01838$$

$$T = 16^{\circ}$$

$$V = 15 \text{ cm}^3$$

t	x	K
3,5	0,00314	3,18
7,4	0,00516	2,86
16,25	0,00788	2,50
26,2	0,00890	1,93
38,82	0,01059	1,89

Ici la réaction n'étant effectuée qu'aux 3/5^e la diminution de K atteint déjà 40 o/o de sa valeur primitive.

L'extrapolation des données précédentes par la formule de Lagrange donne comme constantes initiales :

Pour la chlorhydrine préparée par ClOH : $K_0 = 4,04$

» » » ClH : $K'_0 = 3,70$

On peut donc conclure que l'addition de ClOH conduit à un corps à peu près pur ; d'autre part, l'addition de ClH à l'épiméthylène donnant un mélange des deux isomères, dont la constante de vitesse initiale est inférieure à K_0 , la chlorhydrine fournie par l'acide hypochloreux est constituée par l'isomère possédant la plus grande vitesse de réaction, c'est-à-dire $\text{ClCH}^2 - \text{CHOH} - (\text{CH}^2)_2\text{OCH}^3$.

Remarque. — Il n'y a rien de surprenant à ce que l'addi-

tion d'HCl à $\text{CH}^2 - \text{CH} - (\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$ ait donné un mélange



des deux chlorhydrines : Smith a trouvé que cet acide se fixant sur l'oxyde de propylène et le glycide, donnait 90 o/o de chlorhydrine $\text{ClCH}^2 - \text{CHOH} \dots$ et 10 o/o des isomères $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHCl} \dots$

Un calcul très approché va nous donner une idée de la composition du mélange obtenu dans le cas précédent ; supposons qu'à l'instant initial l'alcali réagisse uniquement sur l'isomère $\text{ClCH}^2 - \text{CHOH} \dots$ (cette supposition est légitimée par la grande différence des vitesses, et la faible concentration du second isomère), K'_0 est la constante *apparente*, mesurée en supposant la concentration de $\text{ClCH}^2 - \text{CHOH} \dots$ égale à a :

$$K'_0 = \frac{1}{a^2} \cdot \frac{dx}{dt}.$$

Or en réalité cette concentration possède une valeur b , inférieure à a , et telle que :

$$K_0 = \frac{1}{ab} \cdot \frac{dx}{dt}.$$

En divisant membre à membre il vient :

$$\frac{b}{a} = \frac{K'_0}{K_0} = \frac{3,70}{4,04} = 0,91.$$

Le mélange renferme donc 91 o/o de $\text{ClCH}^2 - \text{CHOH} - (\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$ et 9 o/o de $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHCl} - (\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$. Malgré le bon accord de ces résultats avec ceux de Smith il ne faut pas oublier que les chiffres précédents ne constituent qu'une grossière approximation.

Chloropentenediol $\text{ClCH}^2 - \text{CHOH} - (\text{CH}^2)^3\text{OH}$ (I) ou $\text{HO} \cdot \text{CH}^2 - \text{CHCl} - (\text{CH}^2)^3\text{OH}$ (II), soit $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O}^2\text{Cl}$. — A 500 cm³ d'une solution de chlorurée, correspondant à 0,783 molécule de ClOH on ajoute 30 g. d'acide acétique, puis peu à peu et en refroidissant 67 g. de penténol.

Après 5 heures d'agitation il ne reste plus que 0,02 molécule de chlorurée. On sature de sel et extrait à l'éther après neutralisation de la majeure partie de l'acide acétique.

On isole après plusieurs rectifications sous 10 mm. quelques centimètres cubes bouillant vers 110°-115°, la majeure partie entre 135° et 140°, et il reste enfin des queues en quantité appréciable.

La fraction 110°-115° sous 10 mm. se comporte comme un mélange de monochlorhydrine et de dichlorhydrine $\text{ClCH}^2 - \text{CHCl} - (\text{CH}_2)^3\text{OH}$.

La portion 135°-140° reprise à l'éther pour éliminer les traces d'urée entraînées, donne finalement la monochlorhydrine bouillant à 138°-140° sous 10 mm. C'est un liquide incolore, très visqueux, et assez peu soluble dans l'eau.

$$D \frac{15}{15} = 1,188 \quad n \frac{15}{D} = 1,48013 \quad \text{R. M. trouvée} = 33,13$$

$$\text{R. M. calculée} = 33,20.$$

Dosage de chlore. — I. Subst. 0,2018; Ag employé, 0,1690; Cl o/o : 25,85. — II. Subst. 0,2161; Ag employé, 0,1618. Cl o/o : 25,70, trouvé; Cl o/o : 25,70 calculé pour $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O}^2\text{Cl}$.

Il est à noter que la distillation de cette monochlorhydrine se fait avec une légère décomposition : la réaction du produit est, en effet, légèrement acide et il se forme des queues visqueuses (probablement constituées par des polyglycérides, étant donné leur point d'ébullition élevé).

Constitution du produit obtenu.

La méthode cinétique était ici inapplicable, le chlore pouvant réagir, en effet, sur deux hydroxyles : diverses synthèses effectuées avec cette chlorhydrine n'ont pas donné de résultats concluants.

A) *Action de l'acide bromhydrique.* — La monochlorhy-

drine chauffée à 110° a été saturée de BrH gazeux : après 7 heures le gaz n'étant plus absorbé, on a lavé le produit avec une solution de CO^3NaH ; la couche insoluble a été séchée et rectifiée : la distillation s'accompagne d'une décomposition notable, et n'a pas permis d'isoler de corps définis.

On ne peut donc tirer de conclusions certaines ; cependant si l'on avait affaire à la chlorhydrine II, BrH aurait dû donner :

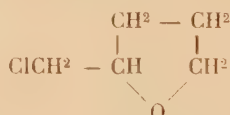


distillable sans décomposition.

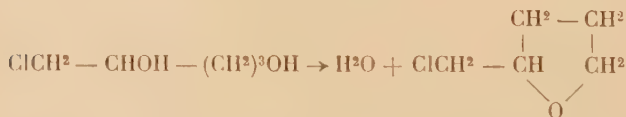
Au contraire, la formule I conduit à la chlorobromhydrine :



vraisemblablement décomposable par la chaleur avec départ de BrH : j'ai recueilli effectivement une très faible quantité d'un liquide à odeur piquante bouillant entre 150° et 160° : c'est très probablement le chlorure de tétrahydrofuryle :



B) *Action de l'acide sulfurique à 15 o/o.* — Cette réaction, qui sera étudiée dans la quatrième partie, a permis d'isoler un peu de chlorure de tétrahydrofuryle, ce qui exige la présence de l' α monochlorhydrine :



Ces deux réactions démontrent donc la présence de chlorhydrine α , sans qu'on puisse cependant conclure à l'absence de l'isomère β .

Étant donné les résultats obtenus avec le méthoxypentène, et nous basant sur les faits observés par M. Detœuf d'une part, et sur les propriétés de la double liaison dans les dérivés pentényliques d'autre part, nous admettrons que le dérivé β ne se forme qu'en proportions infimes, et que le produit obtenu est constitué presque uniquement par l' α -monochlorhydrine :



CHAPITRE IV

ANALOGIES DU PENTANETRIOL AVEC SES HOMOLOGUES

Au point de vue chimique je me contenterai de rappeler la réaction de l'acétate de potassium sur les tribromures :



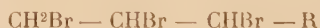
Dans les trois cas on observe, outre la triacétine prévue, la production d'une notable quantité (12 o/o pour le terme en C⁵) de bromoacétine éthylénique :



Cette réaction semble particulière aux tribromures :



leurs isomères du type :



ne la présentant pas.

Il m'a semblé utile de rassembler ici les constantes des principaux dérivés de la glycérine ordinaire, du butanetriol 1.2.4 et du pentanetriol 1.2.5 (¹) :

Triols	Eb.		D ₁₅	n $\frac{18}{D}$
—	—	—	—	—
C ³	173°	sous 13 mm.	1,264	1,473
C ⁴	179°	»	1,184	1,47
C ⁵	190°	»	1,140	1,472

(¹) Les constantes relatives à la glycérine et au butanetriol ont été pour la plupart empruntées au mémoire de M. Pariselle.

Tri- bromures	Eb.		D ₁₅	$n \frac{18}{D}$
—	—	—	—	—
C ³	97°	sous 12 mm.	2,394	1,584
C ⁴	112°	»	2,231	1,574
C ⁵	129°-133°	»	2,081	1,565
Tri- acétines	Eb.		D ₁₅	$n \frac{18}{D}$
—	—	—	—	—
C ³	172°	sous 40 mm.	1,166	
C ⁴	158°	sous 17 mm.	1,134	1,436
C ⁵	170°	sous 16 mm.	1,123	1,439
Dibrom- hydrines α	Eb.		Dibrom- hydrines γ	Eb.
—	—	—	—	—
C ³	101°	sous 12 mm.	C ³	99° sous 12 mm.
C ⁴	114°-115°	»	C ⁴	113° »
C ⁵	128°-129°	»	C ⁵	126°-128° sous 11 mm.

Points de fusion des triuréthanes :

Glycérine.	160°-180°
Butanetriol-1.2.4	149°-150°
Pentanetriol-1.2.5	92°

Remarque I. — Alors que pour les triols et les triacétines l'indice de réfraction est sensiblement le même dans les trois séries, il varie d'environ — 0,01 par chaînon CH² pour les tribromures.

Remarque II. — Bien que les dibromhydrines en C⁵ n'aient pas été obtenues très pures, leurs points d'ébullition doivent différer fort peu de la réalité : M. Pariselle a fait remarquer, en effet, l'identité des points d'ébullition des dibromhydrines et de la tribromhydrine pour les deux premières glycérines. Cette identité persiste pour les termes en C⁵.

Remarque III. — La triuréthane en C⁵ fond beaucoup plus bas que ses deux homologues; ceci ressort d'une loi que je crois assez générale : pour une série d'homologues solides, le point de fusion minimum appartient au terme en C⁵.

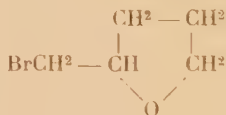
QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE DE QUELQUES CYCLISATIONS DANS LA SÉRIE DU PENTANETRIOL 1.2.5

CHAPITRE PREMIER

ACTION DE LA POTASSE SUR LE DIBROMOPENTANOL 1.2.5

Au cours de la distillation de cette dibromhydrine, j'ai constaté la production d'un corps bouillant à 67° sous 18 mm., auquel j'ai attribué la formule :



Je l'ai eu par la suite beaucoup plus rapidement en faisant réagir la potasse solide sur la β -dibromhydrine brute. A 100 g. de penténol, dilués dans deux fois leur volume d'éther anhydre, on ajoute 200 g. de brome et, le lendemain, en deux ou trois fois, 85 g. de potasse finement pulvérisée. La première ébullition calmée, on laisse le tout 2 heures au bain-marie.

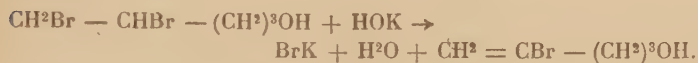
La liqueur est filtrée, séchée, débarrassée de l'éther, puis rectifiée dans le vide. Après quelques distillations, on isole :

92 g. entre 70° et 76° sous 26 mm.

63 g. entre 100° et 110° sous 26 mm.

outre de faibles fractions intermédiaires et un résidu pesant 55 g.

Fraction 100°-110°. — Rectifiée, il passe à 97° sous 15 mm. un corps éthylénique : c'est le bromopenténol, étudié dans la seconde partie de ce travail. Il résulte du départ de 1 molécule de BrH entre les carbones 1 et 2 de la dibromhydrine :



Le rendement est d'environ 33 o/o du penténol utilisé : il varie d'ailleurs dans de très larges limites, et croît, m'a-t-il semblé, avec la concentration de la dibromhydrine dans la solution étherée.

Les têtes de cette préparation contiennent un dérivé acétylénique, précipitant en jaune-serin le chlorure cuivreux ammoniacal : il s'agit probablement du pentinol $\text{CH} \equiv \text{C} - (\text{CH}^2)^3\text{OH}$, récemment obtenu par M. Lespieau (1).

Fraction 70°-76°. — On en extrait un liquide bouillant à 68°-69°, sous 20 mm. (67° sous 18 mm.). C'est le bromométhyltétrahydrofurfurane, liquide incolore, doué d'une odeur étherée non désagréable, mais irritant fortement les muqueuses.

$$\text{D } \frac{13}{15} = 1,483 \quad n \frac{13}{\text{D}} = 1,4895 \quad \text{R. M. trouvée} = 32,14$$

$$\text{R. M. calculée} = 32,49.$$

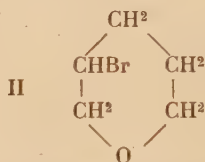
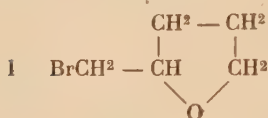
Dosages du brome. — I. Subst. 0,1633 ; Ag employé, 0,1067 ; Br o/o, 48,38 ; II. Subst. 0,2598 ; Ag employé, 0,1705 ; Br o/o : 48,61 trouvé ; Br o/o : 48,48 calculé pour $\text{C}^5\text{H}^8\text{OBr}$.

Constitution de ce corps.

A priori, on pouvait se demander avec quel atome de Br avait réagi l'oxhydryle du dibromopentanol : la grande

(1) LESPIEAU, C. R. Ac. Sc. (1932), 194, p. 287.

mobilité du brome primaire conduisant au bromopenténol, et les diverses raisons que j'ai développées dans l'introduction de ce mémoire, permettaient d'hésiter entre les deux formules possibles :



α bromométhyltétrahydrofurfurane

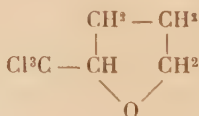
β -bromotétrahydropyrane

Pour résoudre ce problème, j'ai transformé le bromure en acétine, puis en alcool ; l'alcool obtenu s'est révélé identique à l'alcool tétrahydrofurylique, obtenu par Wienhaus, en hydrogénant le furfurol ; ce qui montre qu'il s'agissait bien du composé I.

Acétate de tétrahydrofuryle. — L'acétate de potassium est sans action sur le bromure précédent, même après 10 heures de chauffage à 150° ; cette faible mobilité des halogènes en position α par rapport à une fonction éther-oxyde, n'est pas nouvelle : M. Blanchard n'a pu transformer l'éther, $\text{ClCH}^2 - \text{CH} - \text{CH}^2\text{Br}$, en acétine correspondante,



et le α -trichlorométhyltétrahydrofurane,



n'abandonne pas son chlore même à la potasse en fusion.

La réaction se passe au contraire normalement avec l'acétate d'argent.

80 g. de bromure ont été chauffés 10 heures à 160°-170° avec 90 g. d'acétate de Ag sec. La bouillie est épuisée à l'éther ; l'éther chassé, on isole sous 16 mm. 19 g. de bro-

mure inaltéré et 30 g. d'acétine bouillant à 93°-94° sous 22 mm. et à 194°-196° sous 763 mm. Le rendement atteint 60 o/o.

$$D \frac{22}{15} = 1,064 \quad n \frac{22}{D} = 1,43637 \quad \text{R. M. trouvée} = 35,41$$

$$\text{R. M. calculée} = 35,62.$$

Zanetti avait déjà préparé ce produit par action de l'anhydride acétique sur l'alcool tétrahydrofurfurylique : les constantes qu'il donne, sont en bon accord avec les miennes :

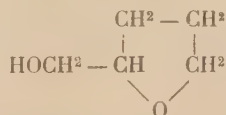
$$\text{Eb}_{751} = 194^{\circ}\text{-}195^{\circ} \quad D \frac{20}{D} = 1,061 \text{ (1).}$$

Alcool tétrahydrofurfurylique. — 30 g. de l'acétine précédente, traités par une solution très concentrée de 18 g. de potasse, s'y dissolvent rapidement avec dégagement de chaleur. On achève la réaction par un chauffage de 2 heures à l'ébullition.

Le liquide est ensuite extrait à l'éther ; le résidu aqueux est distillé à sec dans le vide ; les queues du distillat, saturées de potasse caustique, abandonnent une huile que l'on joint à l'extrait éthéré.

Ce dernier, séché, est rectifié dans le vide ; on recueille presque tout à 77° sous 16 mm.

Ce liquide, incolore, mobile et d'odeur empyreumatique, a été identifié avec l'alcool tétrahydrofurfurylique :



provenant de l'hydrogénation catalytique du furfurol (2).

(1) ZANETTI, *Am. Chem. Soc.* (1928), 50, p. 1821.

(2) WIENHAUS, *Ber.* (1920), 53, p. 1656.

A. — Ses constantes :

$$\text{Eb.} = 176^0\text{--}178^0 \text{ sous } 760 \text{ mm.} \quad D \frac{16,5}{15} = 1,054$$

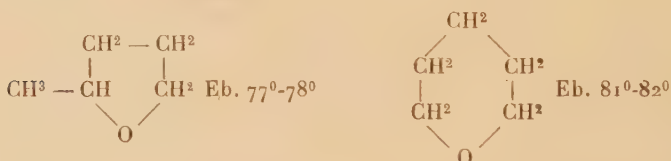
$$n \frac{16,5}{D} = 1,45252$$

$$\text{R. M. trouvée} = 26,137 \quad \text{R. M. calculée} = 26,258,$$

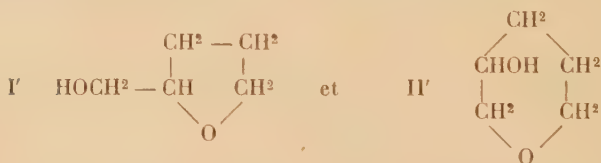
sont presque identiques à celles de l'alcool de Wienhaus.

$$\text{Eb.} = 177^0 \text{ sous } 750 \text{ mm.} \quad D \frac{20^0}{20} = 1,054 \quad n \frac{20}{D} = 1,45167.$$

Je ferai remarquer que l'identité des points d'ébullition est en elle-même une preuve suffisante : entre les points d'ébullition des deux isomères :



existe donc une différence de $+ 5^0$ au maximum. Mais dans le cas de deux alcools :



à cette différence doit s'ajouter algébriquement celle qui provient du passage de l'oxhydryle d'un carbone primaire à un carbone secondaire ; or :

$$\left. \begin{array}{l} \text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^2 - \text{CH}^2\text{OH} \text{ bout à } 138^0 \\ \text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^3 \text{ bout à } 119^0 \end{array} \right\} \delta = -19^0.$$

Entre les points d'ébullition des alcools I' et II' devrait donc exister une différence d'au moins $+ 5 - 19 = -14^0$;

on trouverait de même une différence de -9° entre les deux acétines. Comme j'ai retrouvé à moins de 1° près les points d'ébullition des dérivés furfuryliques, je ne crois pas que l'identité entre les deux séries de produits soit discutable.

B. — Au surplus, j'ai retrouvé pour les points de fusion des dérivés caractéristiques les mêmes valeurs que Wienhaus pour ceux des dérivés correspondants de l'alcool tétrahydrofurylique.

Phényluréthane. — 0 g. 7 d'alcool et 0 g. 7 d'isocyanate de phényle, dissous dans 2 cm³ de benzène anhydre, ont donné après 24 heures de contact un dépôt cristallin; ce dépôt est filtré et lavé à la benzine; l'extrait benzénique est agité avec un peu de charbon actif, filtré et concentré jusqu'à réduction de moitié. On le verse ensuite dans l'éther de pétrole léger; au bout d'une heure il se dépose des lames cristallines, associées en houppes; après un second traitement identique on obtient des cristaux fondant à 60° - 61° .

M. Wienhaus indique 61° pour point de fusion de la phényluréthane de l'alcool tétrahydrofurfurylique; un échantillon de cette uréthane, que je dois à l'obligeance du savant allemand, mélangé avec celle que j'ai obtenue, fond également à 61° .

Pyruvate. — 2 g. de l'alcool obtenu précédemment ont été maintenus 2 heures au bain-marie avec 4 g. d'acide pyruvique. La masse, brun violacé, rectifiée sous 18 mm., a donné 1 cm³ de liquide entre 125° et 130° .

A ce liquide on ajoute deux fois son volume d'une solution de 20 g. de $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{K}$ et de 20 g. de chlorhydrate de semicarbazide dans 60 cm³ d'eau. Au bout de 4 heures, de magnifiques houppes cristallines remplissent le tube. On les essore sur un papier-filtre et les refait cristalliser deux fois dans l'alcool à 95° . Ce sont des feuillettes, blanc-crème, fondant à 184° - 185° .

La semicarbazone du pyruvate de tétrahydrofuryle fond à 184° - 186° .

Recherche du bromotétrahydropyrane.

J'ai voulu m'assurer que la fermeture ne s'était pas faite pour une faible partie en 1-5.

Des poids égaux de bromure et de nitrite de Ag sec sont chauffés deux ou trois heures à 150° ; on distille ensuite à sec dans le vide ; le distillat est additionné de deux fois son volume d'une solution saturée de potasse et de nitrite de sodium. En ajoutant quelques gouttes de SO^4H^2 , on obtient une coloration rouge orangé de nitrolate alcalin, confirmant la présence d'un alcool primaire.

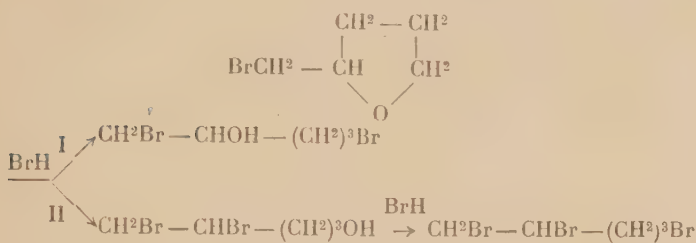
Au contraire, l'absence de coloration bleue, constatée dans l'agitation de la liqueur avec du chloroforme, exclut la présence de pseudonitrol, caractéristique des alcools secondaires.

Propriétés du bromure de tétrahydrofuryle.

1° Il réduit le nitrate de Ag ammoniacal ; l'alcool tétrahydrofurfurylique présentant cette dernière propriété, il y a eu vraisemblablement transformation du $\text{— CH}^2\text{Br}$ en $\text{— CH}^2\text{OH}$.

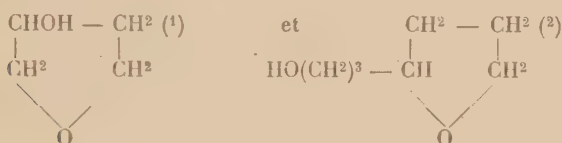
2° Traités par un courant de BrH à froid, 30 g. de bromure ont absorbé 17 g. d'acide en s'échauffant fortement ; le courant prolongé 2 heures à 110° n'a pas provoqué de nouvelle absorption.

A la rectification, le liquide se décompose ; au bout de 5 ou 6 distillations, on a recueilli une quantité importante de bromure de tétrahydrofuryle et un résidu très faible de tribromopentane. L'action de BrH peut donc se schématiser par les deux réactions :



la réaction II étant très peu importante.

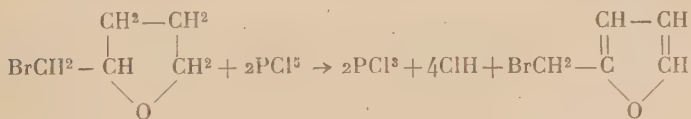
3° L'ouverture du noyau hétérocyclique par l'anhydride acétique, facilement réalisé avec



se fait ici péniblement, même à 150° et en présence de chlorure de zinc. Il m'a été impossible d'isoler la bromodiacétine prévue,



4° J'ai également échoué dans la transformation de ce corps en bromure de furyle par action de PCl^5 , réactif qui permet à Henninger de passer du dihydrofurane au furane :



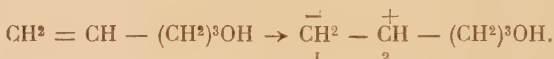
PCl^5 réagit à froid sur le bromure de tétrahydrofuryle et il se dégage la quantité théorique de ClH ; malheureusement, à la distillation la masse se décompose. Je continue d'ailleurs l'étude de cette réaction.

(1) PARISELLE, *Ann. de Chimie* [8] (1911), 24, p. 336.

(2) HAMONET, *Ann. de Chimie* (1918) [9], 10, p. 24.

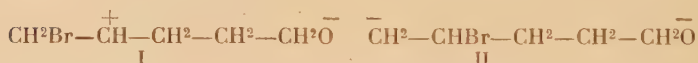
Interprétation de ces résultats. — Pouvait-on prévoir la formation du dérivé furanique plutôt que celle du dérivé pyranique ? J'ai montré l'incertitude des données stéréochimiques. Au contraire les récentes théories électroniques conduisent à des résultats conformes à ceux que l'on a obtenus expérimentalement.

Dans le penténol, en admettant les idées de Lowry, l'ionisation de la double liaison doit polariser positivement le carbone 2 :



C'est en effet, le carbone le plus substitué et c'est ce qu'a montré la fixation de $\ominus \oplus$ BrH conduisant au dibromopentane 2-5.

Or l'activation du dibromopentanol ne doit pas changer cette polarité des carbones 1 et 2. Quant à l'ionisation de l'oxyhydryle, elle doit se faire avec émission d'ions H^+ , puisque le produit obtenu est un éther-oxyde ; des deux ions bipolaires ainsi envisagés,



le premier seul fait prévoir une réaction aisée avec production d'une chaîne hydrofuranique.

CHAPITRE II

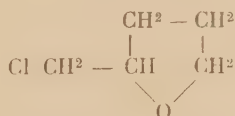
ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE ET DES ALCALIS SUR LE CHLOROPENTANEDIOL 1.2.5

Action de l'acide sulfurique. — On sait que les glycols 1-4 et 1-5, soumis à l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, perdent facilement une molécule d'eau pour donner des composés hydrofuraniques ou hydropyraniques.

15 g. de monochlorhydrine ont été chauffés deux heures à 100° avec 100 g. d'acide sulfurique étendu à 15 o/o. Au bout de ce temps la majeure partie de l'acide est neutralisée par CO^3NaH , et la masse est extraite à l'éther. Après dessiccation prolongée, on isole par distillation 2 g. 5 d'un liquide à odeur piquante et bouillant à 150°-151° sous 762 mm.

$$D \frac{12}{15} = 1,118 \quad n \frac{12}{D} = 1,45922.$$

C'est le chlorure de tétrahydrofuryle :



R. M. trouvée = 29,48. R. M. calculée = 29,60.

Ce chlorure a déjà été préparé par Kirner, en faisant réagir le chlorure de sulfuryle sur l'alcool tétrahydrofurylique en présence de pyridine ; les constantes indiquées par cet auteur

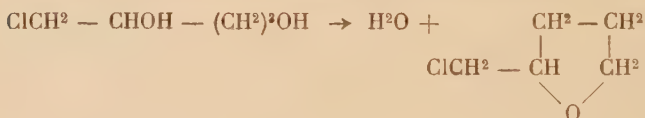
sont, en effet, presque identiques à celles que j'ai trouvées ⁽¹⁾.

$$Eb_{721} = 149.149^{\circ}5 \text{ soit après correction } \left(\frac{dE}{dt} = 0,04 \right) : \\ 150^{\circ}6.151^{\circ}1.$$

$$D \frac{20}{4} = 1,1102 \text{ soit après correction } \left(\frac{dD}{dt} = -9,10^{-4} \right) : \\ 1,1174 \text{ à } 12^{\circ}.$$

$$n \frac{20}{D} = 1,4560 \text{ soit après correction } \left(\frac{dn}{dt} = -4,5.10^{-4} \right) : \\ 1,4592 \text{ à } 12^{\circ}.$$

Cette réaction avait été faite en vue de déterminer la constitution de la monochlorhydrine ; la production de ce chlorure exige évidemment la présence de chlorhydrine α ,



et nous avons vu que cette chlorhydrine constitue vraisemblablement la majeure partie, sinon la totalité, du produit de l'addition de ClOH au penténol. Cependant, s'il y avait eu de la β -mono-chlorhydrine, $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHCl} - (\text{CH}^2)^3\text{OH}$, celle-ci aurait probablement donné de l'alcool tétrahydrofurylique, tout comme l'hydrolyse du chlorure de tétrahydrofuryle. La présence de cet alcool, présence que je n'ai pu établir d'ailleurs, n'aurait fourni aucun renseignement.

Action de la potasse sèche. — 60 g. de monochlorhydrine ont été dilués dans leur volume d'éther ; on y a ajouté ensuite par petites portions 28 g. de potasse récemment fondue et pulvérisée ; l'échauffement est notable.

Après 4 heures d'ébullition au bain-marie, on filtre, épuise le résidu pâteux à l'éther et sèche l'extrait étheré sur le sulfate de sodium.

A la rectification on recueille la majeure partie du liquide entre 70° et 80° sous 11 mm. Il reste des queues, bouillant

⁽¹⁾ KIRNER, *Ann. Chem. Soc.* (1930), 52, p. 3251.

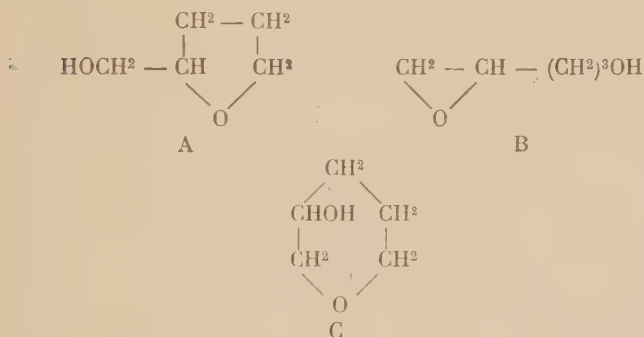
sans point fixe au-dessus de 140° et formées probablement de polyglycérides.

La fraction 70°-80° rectifiée fournit un liquide incolore, d'odeur un peu âcre, bouillant à 70° sous 11 mm. et à 177° sous pression normale.

$$D \frac{18}{15} = 1,0508 \quad n \frac{18}{D} = 1,45442.$$

Analyse. — Subst. 0,2341; H₂O, 0,2114; CO₂, 0,5045; d'où : H o/o : 10,02 et C o/o : 58,77.

Trois composés isomères, de formule brute C⁵H¹⁰O, répondent à ces données :



Pour ceux-ci on a en effet :

$$\text{C o/o : } 58,82; \text{ H o/o : } 9,80$$

$$\text{R. M. trouvée} = 26,31; \quad \text{R. M. calculée} = 26,26.$$

Le point d'ébullition, 177°, identique à celui de l'alcool tétrahydrofurfurylique, exclut le corps C : j'ai montré que ce composé bouillirait, en effet, notablement plus bas.

Le corps B doit présenter les réactions habituelles des oxydes d'éthylène : précipitation des sels de Mg et addition aux hydracides; on a vu que ces réactions étaient données nettement par l'épiméthylène, CH² — CH — (CH²)³OCH³. Or,



le produit étudié ne donne qu'un louche à peine perceptible avec Br^2Mg , même à chaud, et ne dégage que peu de chaleur avec une solution de BrH concentré. Le corps B ne doit par suite y exister qu'en faible proportion.

Le composé obtenu est donc l'alcool tétrahydrofurfurylique; c'est ce que confirme sa transformation en uréthane.

Un mélange équimoléculaire d'alcool et d'isocyanate de phényle est chauffé 2 heures à 100° ; l'huile résultant est dissoute dans la benzine et agitée avec un peu de charbon actif; le liquide, filtré sur un creuset de verre poreux n° 4, laisse précipiter par addition d'éther de pétrole des cristaux, que l'on purifie par trois traitements au noir actif et à l'éther de pétrole.

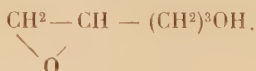
La phényluréthane fond alors à $60^\circ\text{--}61^\circ$; c'est précisément le point de fusion trouvé pour la phényluréthane de l'alcool tétrahydrofurylique.

Interprétation de cette réaction. — A première vue, la production de cet alcool conduirait à donner au chloropentanediol la formule :

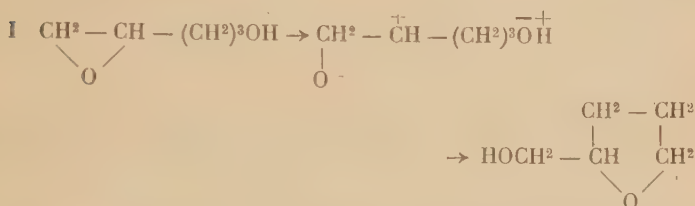


Mais je crois avoir montré que ce composé, s'il se produisait dans l'addition de ClOH , ne devait exister qu'en très faible quantité: or, l'alcool obtenu est formé uniquement d'alcool tétrahydrofurfurylique et de traces d'époxy-1-3-pentanol-5. Il faut donc admettre que l'action de la potasse sur la chlorhydrine- α , $\text{ClCH}^2 - \text{CHOH} - (\text{CH}^2)^3\text{OH}$, conduit également à l'alcool tétrahydrofurfurylique, ce qui peut s'expliquer ainsi :

1° L'étude de la β -dibromhydrine a montré que les réactions entre les carbones 1 et 2 étaient plus faciles qu'entre les carbones 1 et 5; la potasse donne d'abord l'oxyde d'éthylène :



2° Or, les alcools peuvent réagir sur les oxydes d'éthylène pour donner des alcools α -éthers-oxydes. En vertu de cette propriété, l'époxy-pentanol s'isomériserait en alcool tétra-hydrofurfurylique :



la tendance positive du carbone 2 déterminant le sens de l'addition.

Mais M. Blanchard a montré que l'addition des alcools aux oxydes d'éthylène nécessitait la présence d'une trace d'acide jouant le rôle de catalyseur ⁽¹⁾ et la réaction s'est effectuée ici en milieu basique. J'ai vérifié *que la potasse, à faible dose, tout comme les acides, catalysait avec un excellent rendement l'addition des alcools aux oxydes d'éthylène* ⁽²⁾. Sans vouloir faire la théorie complète de cette réaction, il est probable qu'acides ou alcalis agissent comme inducteurs provoquant l'ionisation de la liaison oxydique.

Dès lors, la réaction I est très normale ; les traces d'oxyde d'éthylène, contenues dans le produit étudié, proviendraient d'une réaction incomplète.

⁽¹⁾ BLANCHARD, *Bull. Soc. Chim.* [4], (1926), 39, p. 1264.

⁽²⁾ Voici le détail d'une expérience :

200 g. de méthanol sont chauffés 4 heures à 75° avec 30 g. d'épi-éthylène et 2 g. de potasse ; on chasse ensuite l'alcool méthylique et rectifie dans le vide. On recueille 35 g. de méthoxyéthoxypropanol :



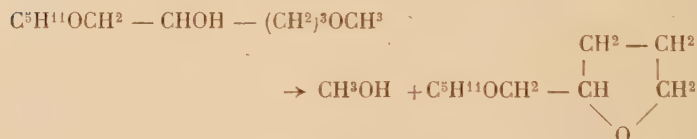
bouillant à 76° sous 18 mm. Le rendement est donc de 88 o/o. Cet éther, dont l'odeur rappelle celle du benjoin, doit probablement jouir de propriétés hypnotiques.

$$\begin{array}{lcl}
 \text{D} \frac{12}{15} = 0,981 & n \frac{12}{\text{D}} = 1,42335 & \text{R. M. trouvée} = 34,84 \\
 & & \text{R. M. calculée} = 34,72.
 \end{array}$$

D'autres phénomènes de cyclisation ont été également étudiés : la position de leurs groupements permettant de prévoir la nature du cycle formé, je ne m'y arrêterai pas. Je mentionnerai seulement :

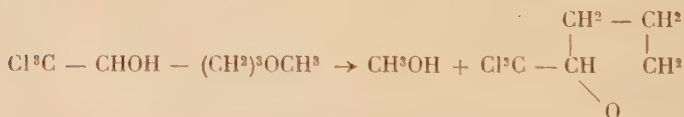
L'action de la chaleur (ou des alcalis) sur la δ -dibromhydrine, $\text{BrCH}^2 - \text{CHOH} - (\text{CH}^2)^3\text{Br}$, conduisant au bromométhyltétrahydrofurfurane.

La distillation dans le vide sur l'anhydride phosphorique de l'isoamyloxyméthoxypentanol, $\text{C}^3\text{H}^{11}\text{OCH}^2 - \text{CHOH} - (\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$, conduisant à l'oxyde d'amyloxy et de tétrahydrofuryloxy :



Le rendement est mauvais, et je n'ai pu obtenir le corps précédent rigoureusement pur.

Une semblable réaction avait déjà été observée par M. Hamonet : sous l'action de P_2O_5 le trichlorométhoxypentanol lui avait donné le trichlorométhyltétrahydrofurfurane ⁽¹⁾ :



⁽¹⁾ HAMONET, *C. R. Ac. Sc.* (1906), **142**, p. 210.

CONCLUSIONS

Je résumerai ici les points essentiels de ce travail, qui a nécessité la préparation d'une quarantaine de substances nouvelles, substances dont j'ai d'ailleurs déterminé les constantes sur des échantillons ayant fourni des résultats convenables à l'analyse.

Au cours de l'étude des dialcoxypentanones, $\text{ROCH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^2 \text{ } ^3\text{OR}$, j'ai pu établir la faible mobilité des atomes d'hydrogène dans les nitriles, ROCH^2CN , ce qui explique leur réaction normale avec les magnésiens.

Par contre, l'influence du radical R sur la réactivité du CO s'est révélée très faible : la limite d'oximation et la vitesse d'hydrogénation de ces cétones sont indépendantes du poids du radical R.

J'ai montré que la méthode d'alcoylation des cétones de Haller était applicable à ces dérivés, ce que la position 1-4 des groupements $-\text{CO}-$ et $\text{R}'\text{O}-$ rendait problématique.

Dans les dérivés pentényliques, j'ai constaté la faible influence du groupement terminal, $-\text{OH}$, $-\text{Br}$,... sur la double liaison : l'acide bromhydrique, l'acide hypochloreux réagissent en effet comme sur un carbure éthylénique ordinaire.

A partir des dérivés du pentanetriol, j'ai pu obtenir un certain nombre de composés tétrahydrofuryles : ce qui m'a permis d'établir que dans la série du pentanetriol,



la chaîne qui se formait de préférence, était la chaîne hydro-

furanique : j'ai observé d'ailleurs des réactions faciles entre les carbones 1-2, mais jamais entre les carbones 1-5.

Au point de vue stéréochimique ceci revient à admettre que la déformation de la chaîne carbonée, due à la substitution d'un OH dans le second chaînon, est extrêmement faible.

L'étude de l'action de la potasse sur l' α -monochlorhydrine m'a fourni également l'occasion de constater le pouvoir catalytique des hydroxydes alcalins dans l'addition des alcools aux oxydes d'éthylène. Cette dernière remarque est appelée à rendre service dans le cas d'oxydes d'éthylène portant des groupements instables en milieu acide (acétal...).

J'ai indiqué en outre pour les substances suivantes des nouvelles méthodes de préparation, dont certaines sont nettement plus avantageuses que les méthodes employées jusqu'ici :

Chlorométhoxypropane 1-3.

Dibromopentane 1-4.

Tribromopentane 1-4-5.

Chlorure de tétrahydrofuryle.

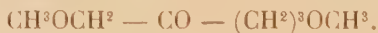
Acétate de tétrahydrofuryle.

Alcool tétrahydrofurylique.

Voici enfin la liste des composés nouveaux que j'ai préparés :

Dialcoxy 1.5-pentanones 2 et dérivés.

Diméthoxypentanone



Semicarbazone de cette cétone.

Oxime de cette cétone.

Ethoxyméthoxypentanone



Semicarbazone de cette cétone.

Oxime de cette cétone.

Isoamyloxyméthoxypentanone



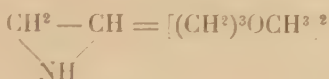
Isoamyloxyéthoxypentanone



Isoamyloxyméthoxyéthylpentanone



Di-méthoxypropyl-1-1-éthylèneimine



Dérivés du pentène-4-ol 1.

Phényluréthane du penténol.

Allophanate du penténol.

Chlorure de pentényle $Cl(CH^2)^3 - CH = CH^2$.

Bromure de pentényle $Br(CH^2)^3 - CH = CH^2$.

Acétate de pentényle $CH^3 - CO^2 - (CH^2)^3 - CH = CH^2$.

Méthoxy 1-pentène 4 $CH^3O - (CH^2)^3 - CH = CH^2$.

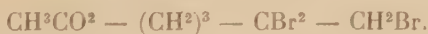
Bromo 4-pentène 4-ol-1 $CH^2 = CBr - (CH^2)^3OH$.

Phényluréthane du précédent.

Allophanate du précédent.

Acétine du précédent.

Acétine du tribromo 5-4-4 pentanol 1.



Dibromo 1-4 pentène 4 $CH^2 = CBr - (CH^2)^3Br$.

Diallyléthanol $(CH^2 = CH - CH^2)^2 = CH - CH^2OH$.

Pyruvate de diallyléthyle



Semicarbazone du précédent.

Tétrabromopentane 1-4-4-5 $CH^2Br - CBr^2 - (CH^2)^3Br$.

Dérivés du pentanetriol 1-2-5.

Pentanetriol $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - (\text{CH}^2)^3\text{OH}$.

Triphényluréthane du précédent.

Triacétine du précédent.

Diméthoxy 1-5 pentanol 2.



P. Nitrobenzoate du précédent.

Ethoxy-1-méthoxy-5-pentanol-2.



Isoamyloxy-1-méthoxy-5-pentanol 2.



Dibromo 1-2. pentanol 5. $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - (\text{CH}^2)^3\text{OH}$.

Acétine du précédent.

Dibromo 1-5 pentanol 2. $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHOH} - (\text{CH}^2)^3\text{Br}$.

Dichloro 1-2 méthoxy-5-pentane



Chloro-1-méthoxy-5 pentanol 2.



Epoxy 1-2-méthoxy 5-pentane $\text{CH}^2 - \text{CH} - (\text{CH}^2)^3\text{OCH}^3$.



Chloro 1-pentanediol 2-5. $\text{ClCH}^2 - \text{CHOH} - (\text{CH}^2)^3\text{OH}$.



Bromure de tétrahydrofuryle $\text{BrCH}^2 - \text{CH} - \text{CH}^2$.



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Effet Raman et constitution chimique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 avril 1932.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

